



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Opracowanie metod pomiaru lokalnych właściwości cieplnych wykorzystujących skaningowy mikroskop cieplny

**Author:** Justyna Juszczyk

**Citation style:** Juszczyk Justyna. (2014). Opracowanie metod pomiaru lokalnych właściwości cieplnych wykorzystujących skaningowy mikroskop cieplny. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

Praca Doktorska

OPRACOWANIE METOD POMIARU LOKALNYCH  
WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNYCH WYKORZYSTUJĄCYCH  
SKANINGOWY MIKROSKOP CIEPLNY

Justyna Juszczyk

Praca doktorska wykonana  
w Instytucie Fizyki – C.N.D. Politechniki Śląskiej  
w Gliwicach

Promotor:  
Prof. dr hab. inż. Jerzy Bodzenta  
Promotor pomocniczy:  
dr inż. Dominika Trefon-Radziejewska

Gliwice 2014

*Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi,  
Panu Profesorowi Jerzemu Bodzencie,  
za poświęcony mi czas, nieocenioną pomoc i opiekę naukową  
w trakcie mojej dotychczasowej pracy naukowej*

*Dominice, Ani, Lucynie, Maćkowi i Łukaszowi dziękuję  
za cenne rady, życzliwość i wsparcie, nie tylko naukowe*

*Narzeczonemu Jakubowi dziękuję za wsparcie  
i motywację w trudnych momentach oraz za to,  
że zawsze mogę na Niego liczyć*

*Pracę pragnę zadedykować moim Rodzicom,  
dziękując za wsparcie, nieustanną wiarę we mnie  
i motywację do podejmowania wyzwań związanych z pracą naukową*

## Spis treści

Spis oznaczeń .....	6
Spis skrótów .....	6
1. Wstęp .....	7
2. Cel i zakres pracy .....	13
3. Skaningowa mikroskopia cieplna .....	14
3.1. Początki metody .....	14
3.2. Układ pomiarowy SThM i podstawowe tryby pracy .....	15
3.3. Rodzaje stosowanych sond .....	16
3.4. Pomiary z wykorzystaniem SThM .....	18
4. Układ pomiarowy i materiały wzorcowe wykorzystywane w badaniach eksperymentalnych .....	23
5. Model i analiza numeryczna zjawisk cieplnych w układzie sonda NThP – próbka..	25
5.1. Budowa i parametry nanosond cieplnych .....	25
5.2. Model układu sonda NThP – próbka .....	27
5.3. Analiza jakościowa zjawisk cieplnych w układzie sonda NThP - próbka.....	30
5.4. Analiza ilościowa. Symulacje pomiarów cienkich warstw .....	32
5.5. Wnioski .....	38
6. Model cieplny układu sonda – próbka.....	39
6.1. Analiza rozkładu strumieni ciepła w układzie sonda NThP - próbka.....	39
6.2. Model nanosondy cieplnej wykorzystujący analogie elektryczno - cieplne.....	40
6.3. Ciepła funkcja przejścia dla sondy NThP .....	43
6.4. Weryfikacja modelu .....	44
6.4.1. Pomiary w dziedzinie częstotliwości .....	44
6.4.2. Pomiary i symulacje w dziedzinie czasu .....	47
6.5. Wnioski .....	49
7. Pomiary wstępne.....	50
7.1. Pomiary stałoprądowe.....	50
7.2. Pomiary zmiennoprądowe .....	54
7.3. Analiza możliwości wykorzystania standardowych technik pomiarowych do pomiarów za pomocą nanosond cieplnych .....	56
8. Opracowanie nowej metody pomiaru lokalnych właściwości cieplnych .....	58
8.1. Idea metody .....	58

8.2. Model matematyczny pomiaru .....	59
8.3. Wyniki eksperymentalne .....	63
8.4. Wnioski .....	69
9. Przykłady zastosowania nowej metody pomiarowej w badaniach właściwości cieplnych mikro- i nanostruktur .....	71
9.1. Obrazowanie właściwości cieplnych struktur TSV .....	71
9.2. Badanie barier cieplnych w wielowarstwowych strukturach fotonicznych.....	74
9.3. Wyznaczanie przewodności cieplnej cienkich warstw SiO <sub>2</sub> .....	78
9.4. Obrazowanie właściwości cieplnych i wyznaczanie przewodności cieplnej cienkich warstw BaTiO <sub>3</sub> .....	82
10. Podsumowanie.....	87
11. Wykaz własnych publikacji.....	89
12. Wystąpienia konferencyjne .....	90
13. Bibliografia.....	92

## Spis oznaczeń

$\alpha$  – temperaturowy współczynnik oporu,  $K^{-1}$   
 $C_i^*$  – pojemność elektryczna, F lub cieplna,  $J \cdot K^{-1}$   
 $d$  – grubość warstwy, m  
 $f$  – częstotliwość, Hz  
 $\varphi$  – faza sygnału, rad  
 $h$  – współczynnik wymiany ciepła,  $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$   
 $I$  – prąd płynący przez sondę, A  
 $\kappa_i$  – przewodność cieplna (współczynnik przewodzenia ciepła),  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$   
 $P$  – moc, W  
 $Q$  – ciepło, J  
 $r$  – promień kontaktu sondy z próbką, m  
 $\rho$  – oporność elektryczna,  $\Omega \cdot m$   
 $R_i$  – opór elektryczny,  $\Omega$  lub cieplny,  $m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$   
 $t$  – czas, s  
 $\tau_i$  – czas charakterystyczny (stała czasowa), s  
 $T, T_0$  – temperatura, temperatura otoczenia (początkowa), K  
 $\theta = T - T_0$  – zaburzenie temperatury, K  
 $U_i$  – napięcie, V  
 $\omega$  – częstość,  $rad \cdot s^{-1}$   
 $Z_{th}$  – cieplna funkcja przejścia,  $m^2 \cdot K \cdot W^{-1} \cdot rad^{-1}$

## Spis skrótów

AFM – Atomic force microscopy – mikroskopia sił atomowych  
BTE – Boltzman transport equation – równanie transportu Boltzmana  
CCM – Conductivity contrast mode – tryb kontrastu przewodnictwa cieplnego  
NThP – Nanothermal probe – nanosonda cieplna  
PRT – Picosecond reflectance thermometry – pikosekundowa termometria odbiciowa  
SEM – Scanning electron microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa  
SThM – Scanning thermal microscopy – skaningowa mikroskopia cieplna  
TCM – Temperature contrast mode – tryb kontrastu temperatury  
TSV – Through Silicon Via – połączenie elektryczne wykorzystywane w trójwymiarowych układach elektronicznych  
VCSEL – Vertical cavity surface emitting laser – laser o emisji powierzchniowej

---

\* indeks dolny  $i$  odnosi się do wartości danej wielkości dla konkretnego materiału, elementu lub w określonych warunkach.

## 1. Wstęp

Dynamiczny rozwój przemysłu elektronicznego, inżynierii materiałowej i nanotechnologii, jak również postępująca miniaturyzacja prowadzą do ciągłej redukcji rozmiarów stosowanych struktur i materiałów. Rozwój nauki i technologii materiałowej skutkuje coraz powszechniejszym stosowaniem elementów o rozmiarach submikronowych, a w przypadku nanostruktur elementów o rozmiarach mniejszych niż 100 nm. Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie technologii, syntezy i analizy pozwalają na wytwarzanie oraz charakteryzację wyrafinowanych materiałów i struktur o wymiarach rzędu kilkudziesięciu do kilku nanometrów. Wiele z tych struktur posiada już istotne aplikacje komercyjne, podczas gdy inne są w sferze badań naukowych. Przykładami mogą być półprzewodnikowe kropki kwantowe i supersieci, druty kwantowe i nanorurki, nanokompozyty polimerowe, cienkie warstwy i powłoki wielowarstwowe, wykorzystywane m.in. jako elementy pasywne i aktywne w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych, powłokach ochronnych i antyrefleksyjnych oraz wielu innych dziedzinach techniki.

Zwiększenie skali integracji, wysokie częstotliwości pracy i prędkości operacyjne oraz duże moce skutkują pojawianiem się źródeł ciepła o dużej gęstości. W wielu zastosowaniach właściwości cieplne mikro- i nanostruktur odgrywają kluczową rolę. Są one szczególnie istotne dla urządzeń elektronicznych. Efektywne odprowadzanie ciepła staje się krytyczne dla wydajności i prawidłowego funkcjonowania urządzenia, często jest też istotnym czynnikiem decydującym o możliwości dalszej miniaturyzacji. W przypadku urządzeń elektronicznych głównym problemem jest odprowadzanie ciepła z elementów aktywnych, zatem wymagane jest stosowanie materiałów o wysokiej przewodności cieplnej. Z drugiej strony, istnieje również zapotrzebowanie na materiały i struktury o niskiej przewodności cieplnej, które mogą odgrywać rolę barier cieplnych. Dlatego znajomość właściwości cieplnych materiałów stosowanych we wspomnianych obszarach technologicznych jest istotna. Istnieje także wiele technologii, dla których jest ona równie ważna, chociaż ich główne przeznaczenie nie jest bezpośrednio związane z transportem ciepła. Przykładowe technologie i urządzenia obejmują układy elektroniczne o wysokim stopniu integracji, pamięci zmiennofazowe, kryształy fotoniczne i lasery, urządzenia technologii światłowodowej itp.

W nowoczesnych układach mikro- i nanoelektronicznych, bliskie sąsiedztwo materiałów o różnych właściwościach cieplnych oraz mała powierzchnia odprowadzania ciepła mogą silnie ograniczać wydajność cieplną urządzenia. W skrajnych przypadkach może to skutkować ciągłym wzrostem temperatury pracy, a w konsekwencji pojawieniem się obszarów o bardzo wysokiej temperaturze (tzw. „gorące punkty”), wystąpieniem naprężeń cieplnych, mikropęknięć i skróceniem czasu życia urządzenia lub uszkodzeniem jego struktury [1-2]. Przykładem materiałów, których właściwości cieplne są istotne z punktu widzenia ich praktycznych zastosowań są materiały pasywacyjne, wykorzystywane w układach scalonych jako warstwy izolacyjne w obszarach kontaktu materiałów przewodzących. Często charakteryzują się one niskimi wartościami przewodności cieplnej, co obniża efektywność odprowadzania ciepła z obszaru kontaktu do otoczenia [3]. Wzrost temperatury w tym obszarze jest silnie uzależniony od właściwości cieplnych materiału



pasywacyjnego. Innym przykładem urządzeń, których prawidłowe działanie zależy od efektywności odprowadzania ciepła są lasery typu VCSEL [4], w których maksymalna moc optyczna zależy w dużej mierze od szybkości odprowadzania ciepła, a długość emitowanej fali może zmieniać się wraz z temperaturą o około 0,1 nm/K [2]. W wykorzystywanych w transmisji światłowodowej technikach multipleksyjnych [5] następuje łączenie wielu sygnałów optycznych w jednym łączu światłowodowym z przydzieleniem każdemu sygnałowi innej długości fali świetlnej. Na skutek temperaturowej zależności współczynnika odbicia światła, długości transmitowanych fal mogą ulec zmianie, co prowadzi do przesłuchów pomiędzy poszczególnymi kanałami. Powyższe przykłady dowodzą, że sprawne funkcjonowanie wielu nowoczesnych urządzeń zależy od umiejętności kontrolowania i prawidłowego zarządzania transportem ciepła. W tym celu konieczna jest znajomość właściwości cieplnych, przy czym współczesna technologia wymaga przede wszystkim znajomości właściwości cieplnych mikro- i nanomateriałów. Badania właściwości cieplnych oraz zjawisk transportu ciepła w mikro- i nanoskali stanowią ważny wkład do kompleksowego podejścia do zarządzania transportem ciepła w nowoczesnych urządzeniach.

Wymiana ciepła może być realizowana poprzez przewodnictwo cieplne, konwekcję lub promieniowanie cieplne. Przewodnictwo cieplne ciał stałych może opierać się na dwóch mechanizmach i realizowane jest poprzez dwa rodzaje nośników energii. W materiałach dielektrycznych przepływ ciepła odbywa się za pośrednictwem kolektywnych drgań sieci krystalicznej – fononów. Model fononowy przewodnictwa cieplnego może być stosowany wyłącznie dla materiałów krystalicznych. W materiałach amorficznych, w których nie istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu, przewodzenie ciepła opiera się na wymianie energii pomiędzy drgającymi klastrami (oscylatorami) [6]. W półprzewodnikach oraz metalach występuje dodatkowo mechanizm przekazywania ciepła za pośrednictwem nośników prądu. Dla zagadnień związanych z transportem ciepła w nanoskali istotne są dwa parametry charakteryzujące oba wspomniane nośniki energii – odpowiadająca im długość fali i średnia droga swobodna. Średnia droga swobodna elektronów w metalach wynosi około 10 nm, a dla fononów w dielektrykach i półprzewodnikach mieści się w zakresie od 10 do 100 nm, w temperaturze pokojowej [2]. Odpowiadające im długości fal wynoszą od 0,1 do 1 nm oraz od 1 do 5 nm. O zjawisku transportu ciepła w nanoskali można mówić w sytuacji, gdy długości charakterystyczne nośników energii są większe lub porównywalne z rozmiarami struktur, w których nośniki te poruszają się. Ponadto, w przypadku wielu nanostruktur ma również miejsce ograniczenie ruchu nośników do dwóch (cienkie warstwy) lub jednego (nanorurki, nanodruty) wymiaru. Gdy transport ciepła odbywa się w strukturze o małych rozmiarach, procesy z nim związane stają się jakościowo inne niż w układach makroskopowych, gdyż pojawiają się efekty związane z falową naturą nośników energii. Kryterium pozwalającym na zdefiniowanie nanoskali dla zjawisk transportu ciepła jest granica stosowalności klasycznej teorii przewodnictwa cieplnego, tj. prawa Fouriera. Analiza mechanizmów transportu ciepła w strukturach o silnie zredukowanych rozmiarach nie może opierać się na podejściu klasycznym i wymaga uwzględnienia nowych zjawisk. Opis transportu ciepła w nanoskali oraz analiza zjawisk z nim związanych są wciąż rozwijającą się gałęzią nauki [7, 8, 9]. Silną motywacją dla ich rozwoju są ciekawe wyniki badań eksperymentalnych, które pokazują, że transport ciepła w nanostrukturach związany jest z nowymi interesującymi zjawiskami, które nie występują w makroskali.

Pierwszymi nanostrukturami, dla których zaobserwowano ciekawe efekty związane z transportem ciepła były supersieci i układy wielowarstwowe. W pracy [10] przewidziano, że przewodność cieplna supersieci w kierunku poprzecznym może być nawet dziesięć razy mniejsza niż jej wartość dla materiałów objętościowych tworzących strukturę sieci. Najciekawsze efekty obserwuje się, gdy okres przestrzenny struktury jest mniejszy lub porównywalny ze średnią drogą swobodną nośników energii. W pierwszym wypadku są one związane są z propagacją fal sprężystych w strukturze okresowej. Fonony stają się „wrażliwe” na okresowość struktury, co skutkuje zmianami ich krzywych dyspersyjnych i pojawieniem się struktury pasmowej w widmie energetycznym [11]. Konsekwencją jest znaczne zmniejszenie prędkości grupowej fononów [12] oraz pojawienie się nowych procesów rozpraszania [13]. Prowadzi to do skrócenia średniej drogi swobodnej fononów i spadku przewodności cieplnej struktury. Większość badań doświadczalnych wskazuje, że przewodność cieplna supersieci w kierunku prostopadłym do powierzchni zmniejsza się wraz ze spadkiem okresu przestrzennego [14-16]. Znaczne spadki przewodności zanotowano np. dla sieci Si-Ge [15] oraz GaAs [17]. Inne wyniki wskazują jednak, że taka tendencja nie jest uniwersalna [18]. W przypadku, gdy okres przestrzenny struktury i średnia droga swobodna nośników są porównywalne, wpływ na transport ciepła mają głównie granice pomiędzy poszczególnymi warstwami. W układach wielowarstwowych, zbudowanych najczęściej z materiałów polikrystalicznych lub amorficznych, transport ciepła w kierunku prostopadłym do powierzchni jest ograniczony przez silnie zdefektowane obszary na granicach kolejnych warstw. Obszary te charakteryzują się bardzo wysokimi oporami cieplnymi, w wyniku czego efektywne wartości przewodności cieplnej układów wielowarstwowych w tym kierunku są bardzo niskie. Przykładem mogą być tzw. nanolaminaty o przewodności rzędu  $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [19]. Przewodność cieplna zmierzona dla układu wielowarstwowego złożonego z naprzemiennie ułożonych warstw selenku i wolframu wynosi zaledwie  $0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  i jest aż 30 razy niższa od przewodności monokryształu diselenku wolframu [20].

Na przewodzenie ciepła w cienkich warstwach duży wpływ mają defekty lub zanieczyszczenia powstałe w czasie procesu wytwarzania. Istotnym czynnikiem ograniczającym przewodzenie ciepła jest wzrost koncentracji defektów w strukturze krystalicznej warstwy. Dla warstw o grubościach porównywalnych ze średnią drogą swobodną fononów, rozpraszanie fononów na granicach warstwy dodatkowo zmniejsza jej efektywną przewodność cieplną. Dla większości cienkich warstw obserwuje się spadek wartości przewodności cieplnej wraz ze spadkiem grubości warstwy. Dla cienkich warstw dielektrycznych efekt ten jest widoczny już dla warstw cieńszych niż około  $10 \mu\text{m}$  [21]. Dla warstw o grubości około  $100 \text{ nm}$ , przewodność cieplna jest zazwyczaj 3-4 rzędy wielkości niższa niż dla materiału objętościowego. Dla warstwy monokrystalicznego krzemu o grubości  $74 \text{ nm}$  w temperaturze pokojowej zaobserwowano dwukrotnie niższą wartość przewodności cieplnej w porównaniu z materiałem objętościowym oraz jej spadek wraz ze spadkiem grubości warstwy [22]. W warstwach polikrystalicznych, rozpraszanie fononów na granicach ziaren i defektach ma większy wpływ na przewodnictwo ciepła niż rozpraszanie na granicach warstwy, a ich przewodność jest zwykle niższa w porównaniu do warstw monokrystalicznych [23].

Bardzo interesujące wyniki uzyskano w badaniach transportu ciepła w nanorurkach i nanodrutach. Rozważania teoretyczne dla nanorurek węglowych przewidują, że ich przewodności cieplne wzdłuż osi mogą osiągać wartości rzędu  $6000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , w temperaturze pokojowej [24, 25], co jest związane z wydłużeniem średniej drogi swobodnej fononów, dla których struktura jednowymiarowa stanowi rodzaj falowodu. Rozważania teoretyczne dla nanodrutów przewidują z kolei zmniejszenie przewodności cieplnej tych struktur w stosunku do materiału litego [26, 27]. Eksperymentalne badania właściwości cieplnych nanorurek węglowych potwierdzają przewidywania teoretyczne. Przewodności cieplne jednościenne nanorurek węglowych mieściły się w zakresie od 1750 do  $5800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [28, 29]. Dla wielościenne nanorurek nie przekraczają z kolei wartości  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [30].

Nanomateriały można otrzymywać także na drodze zmniejszania elementów strukturalnych materiału do rozmiarów nanometrowych. Przykładami mogą być materiały nanoporowate oraz materiały zbudowane z nanoziaren. Dla takich materiałów również obserwuje się wpływ nanostruktury na właściwości cieplne. Badania materiałów o rozmiarach porów rzędu kilku nanometrów wskazują, że ich przewodność cieplna zmniejsza się wraz ze wzrostem porowatości. Trzykrotny spadek gęstości porowatego  $\text{SiO}_2$  spowodował spadek jego przewodności cieplnej o jeden rząd wielkości [31]. Podobne wyniki uzyskano dla  $\text{HSiO}_{1,5}$  [32]. W materiałach o budowie ziarnistej, granice ziaren stanowią centra rozproszeniowe dla fononów zmniejszając czas pomiędzy kolejnymi zderzeniami i powodując obniżenie przewodności cieplnej. W pracy [33] zaobserwowano znaczne zmniejszenie przewodności cieplnej na drodze przejścia od monokryształu  $\text{SrTiO}_3$  do materiału o rozmiarze ziaren 55 nm.

Zrozumienie procesów odpowiedzialnych za transport ciepła w nanostrukturach wymaga wielu badań teoretycznych oraz eksperymentalnych. Badania eksperymentalne transportu ciepła w nanostrukturach są trudne z uwagi na skalę przestrzenną i czasową zachodzących zjawisk. W strukturach o rozmiarach porównywalnych ze średnią drogą swobodną nośników energii, zjawiska związane z transportem ciepła odbywają na obszarach rzędu kilkudziesięciu lub kilkunastu nanometrów. W przypadku procesów dynamicznych, czasy trwania zjawisk są porównywalne z charakterystycznymi czasami relaksacji i są rzędu kilku nanosekund. Czynniki te powodują, że bezpośrednie zaadoptowanie standardowych technik pomiarowych stosowanych do badania makroobiektów w badaniach w mikro- i nanoskali nie jest możliwe. Badanie zjawisk transportu ciepła w nanoskali wymaga opracowywania i rozwijania nowych, wysoko wyspecjalizowanych metod pomiarowych. Wymagania stawiane nowym technikom pomiarowym związane są przede wszystkim z zapewnieniem odpowiedniej czułości oraz wysokiej rozdzielczości przestrzennej i czasowej. Liczba obecnie stosowanych metod pomiarowych dedykowanych do badania zjawisk transportu ciepła w nanoskali i właściwości cieplnych nanostruktur jest niewielka, a większość z nich jest wciąż w fazie rozwoju.

Metody pomiaru właściwości cieplnych można podzielić na dwie grupy, ze względu na zależność czasową pola temperatury wytwarzanego podczas pomiaru w badanym materiale. Pierwszą grupę stanowią metody stałego strumienia, w których pole temperatury i tym samym strumień ciepła powstający w próbce, nie zależą od czasu. Drugą grupę stanowią metody, w których pole temperatury w próbce zmienia się w czasie, przy czym można w tym przypadku wyróżnić metody impulsowe oraz metody oparte na zaburzeniu okresowo

zmiennym w czasie, zwane również metodami fal termicznych. Standardowe techniki pomiarowe oparte na metodzie stałego strumienia stosowane są głównie do badania materiałów technicznych. Modyfikacje podstawowych układów pomiarowych, np. poprzez zastąpienie standardowych elementów grzejnych i czujników temperatury przez elementy wykonane w technologii cienkowarstwowej i bezpośrednie naparowanie ich na badaną strukturę [34-36] pozwalają na badanie warstw o grubościach nie przekraczających kilku  $\mu\text{m}$ . Stosowanie tego typu metod dla cieńszych warstw nie jest możliwe, gdyż naniesienie elementów metalizacji na ich powierzchnię może zmieniać efektywne właściwości cieplne całego układu. Istotną przeszkodą jest także konieczność usunięcia podłoża, co w przypadku cienkich warstw nie jest możliwe.

Wykorzystanie metod impulsowych do badania cienkich warstw i nanoobjektów wymaga zastosowania bardzo krótkich impulsów pobudzających oraz zaawansowanych metod detekcji sygnału. Metodą stosowaną do badania transportu ciepła w cienkich warstwach jest PRT, będąca modyfikacją klasycznej metody błysku [37]. W metodzie PRT do detekcji temperatury wykorzystywana jest temperaturowa zależność współczynnika odbicia światła od powierzchni próbki oświetlanej impulsami światła o czasie trwania rzędu pikosekund, co umożliwia badanie bardzo cienkich warstw. Zaletą metody jest możliwość oddzielenia wpływu obszaru granicznego warstwa-podłoże od przewodności samej warstwy. Metoda została po raz pierwszy wykorzystana do badania właściwości cieplnych cienkich warstw metali o grubościach od 60 do 450 nm [38]. Była także wykorzystywana w badaniach oporu cieplnego na granicy pomiędzy warstwami [39] i właściwości cieplnych supersieci [17]. Model teoretyczny dla pomiarów PRT został przedstawiony w pracy [40]. Pomimo przydatności tej metody do badania różnego rodzaju nanomateriałów, jak i dostępności laserów pozwalających na skrócenie czasu trwania impulsów [41], możliwości jej stosowania wiążą się z pewnymi ograniczeniami. Metoda może być stosowana do badania warstw nieprzezroczystych, dobrze odbijających światło, o bardzo dobrej jakości powierzchni, których współczynnik odbicia silnie zależy od temperatury. Osobnym problemem jest prawidłowa interpretacja i analiza wyników. Powstaje pytanie, czy procesy zachodzące w tak krótkich czasach mają charakter równowagowy, a w związku z tym czy zmiany współczynnika odbicia odpowiadają zmianom temperatury.

W metodach termofalowych, grubość badanej warstwy musi być porównywalna z długością fali termicznej. Wygenerowanie fal termicznych w warstwie o grubości poniżej 1  $\mu\text{m}$  wymaga częstotliwości czynnika generującego powyżej 100 MHz, co znacznie ogranicza możliwości eksperymentalne. Rozwiązaniem może być modyfikacja metody polegająca na porównaniu sygnałów zmierzonych w różnych konfiguracjach geometrycznych eksperymentu. W pracach [42, 43] wyznaczono właściwości cieplne cienkich warstw dielektrycznych w oparciu o metodę termofalową wykorzystując trójwymiarowy model propagacji fal termicznych. Grubości badanych warstw mieściły się w zakresie od 90 nm do 270 nm. Przyjęta analiza pozwoliła na wyznaczenie przewodności cieplnej warstw o grubościach powyżej 250 nm.

Zupełnie innym podejściem do badania właściwości cieplnych nanomateriałów jest tworzenie specjalnie dedykowanych do tego celu nanoukładów. Przykładem może być pomiar przewodności cieplnej nanorurki węglowej opisany w pracach [44-46], wykonany za pomocą wyrafinowanej konstrukcji, w której nanorurka o średnicy 14 nm podwieszona była na dwóch

wyspach z azotku krzemu, tworząc rodzaj mostka termicznego. Na każdą z wysp naniesiono metodą elektronolitografii cienkie warstwy oporników platynowych, pełniących rolę grzejnika oraz czujnika temperatury. Przewodność cieplną nanorurki oszacowano na  $3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Takie podejście pozwala na tworzenie nowych metod pomiarowych, jednak są one stosowane przede wszystkim w badaniach podstawowych wybranych obiektów, a każda konstrukcja jest dedykowana do badania konkretnego nanoobektu i wytwarzana na potrzeby przeprowadzenia pojedynczego eksperymentu.

W wymienionych metodach pomiarowych rozdzielczość przestrzenna jest ograniczona przez czynniki aparaturowe lub optyczne, takie jak rozmiar przestrzenny źródła ciepła lub długość fali użytego promieniowania. Obecny rozwój technologii, np. technik litograficznych umożliwia wytwarzanie czujników temperatury i sond termicznych o rozmiarach submikronowych i mniejszych. Rozdzielczość przestrzenna pomiaru jest w tym przypadku ograniczona rozmiarami czujnika. Zintegrowanie czujnika temperatury z układem mikroskopu skaningowego pozwala na precyzyjną kontrolę badanego obszaru i bezpośredni pomiar lokalnych właściwości cieplnych z jednoczesną analizą topografii powierzchni. Powyższą ideę wykorzystuje metoda skaningowej mikroskopii cieplnej (S<sub>Th</sub>M), po raz pierwszy zaproponowana w pracy [47] przez Williamsa i Wickramasinghe'a. Metoda pozwala zarówno na badanie lokalnego rozkładu temperatury, jak również na wyznaczanie lokalnych wartości przewodności cieplnej. Rozdzielczość przestrzenna jest głównie ograniczona rodzajem i rozmiarem stosowanej sondy i obecnie szacowana jest na lepszą niż 50 nm [48]. Skaningowa mikroskopia cieplna jest bardzo obiecującą, obecnie jedną z najczęściej stosowanych metod do badania zjawisk transportu ciepła w mikro- i nanoskali.

Powyższe rozważania wyraźnie wskazują, że znajomość właściwości cieplnych mikro- i nanomateriałów jest istotna zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak również z przyczyn czysto praktycznych. Rozwiązanie problemów związanych z zarządzaniem procesami transportu i odprowadzania ciepła w wielu nowoczesnych urządzeniach nie jest możliwe bez znajomości właściwości cieplnych stosowanych materiałów. Transport ciepła w nanoskali jest ważnym zagadnieniem badawczym, dla którego istotnym wyzwaniem jest rozwój i doskonalenie nowych technik pomiarowych. Fakt ten stanowi główną motywację dla badań podjętych w ramach niniejszej pracy.

## 2. Cel i zakres pracy

Pomiar lokalnych właściwości cieplnych z rozdzielczością przestrzenną wystarczającą do badania mikro- i nanostruktur to problem, który nie znalazł dotychczas powszechnie akceptowanego rozwiązania. Jednocześnie, w związku z rozwojem mikro- i nanotechnologii, rośnie zainteresowanie takimi pomiarami w materiałach i strukturach wykorzystywanych w przyrządach elektronicznych, optoelektronicznych, itp. Celem niniejszej pracy było opracowanie metody pomiaru, umożliwiającej badanie lokalnych właściwości cieplnych ciał stałych z możliwie dużą rozdzielczością przestrzenną, z wykorzystaniem do tego celu możliwości pomiarowych, jakie stwarza skaningowy mikroskop cieplny.

Badania wykonane w ramach niniejszej pracy obejmowały prace teoretyczne, analizę numeryczną oraz badania eksperymentalne. Prace teoretyczne obejmowały modelowanie i analizę zjawisk transportu ciepła w układzie sonda pomiarowa – próbka. W części numerycznej stworzono model układu sonda–próbka w oparciu o metodę elementów skończonych i wykonano analizę numeryczną, której celem było określenie optymalnych warunków prowadzenia badań eksperymentalnych. Badania eksperymentalne miały na celu zweryfikowanie różnych koncepcji metod pomiarowych oraz wykorzystanie wybranych metod do badania właściwości cieplnych konkretnych próbek.

Zakres pracy obejmuje:

- Stworzenie modelu numerycznego układu sonda–próbka w oparciu o metodę elementów skończonych
- Zaproponowanie i zweryfikowanie eksperymentalne modelu procesów transportu ciepła w układzie sonda pomiarowa – próbka w oparciu o analogie elektryczno-cieplne
- Analizę numeryczną zjawisk zachodzących w układzie, analizę czułości pomiaru na właściwości cieplne i określenie optymalnych warunków prowadzenia badań eksperymentalnych
- Zaproponowanie różnych wariantów metod pomiarowych, następnie weryfikowanych numerycznie i eksperymentalnie
- Opracowanie nowej metodyki pomiarowej
- Wykorzystanie opracowanej metody do badania właściwości cieplnych wybranych materiałów i struktur

### 3. Skaningowa mikroskopia cieplna

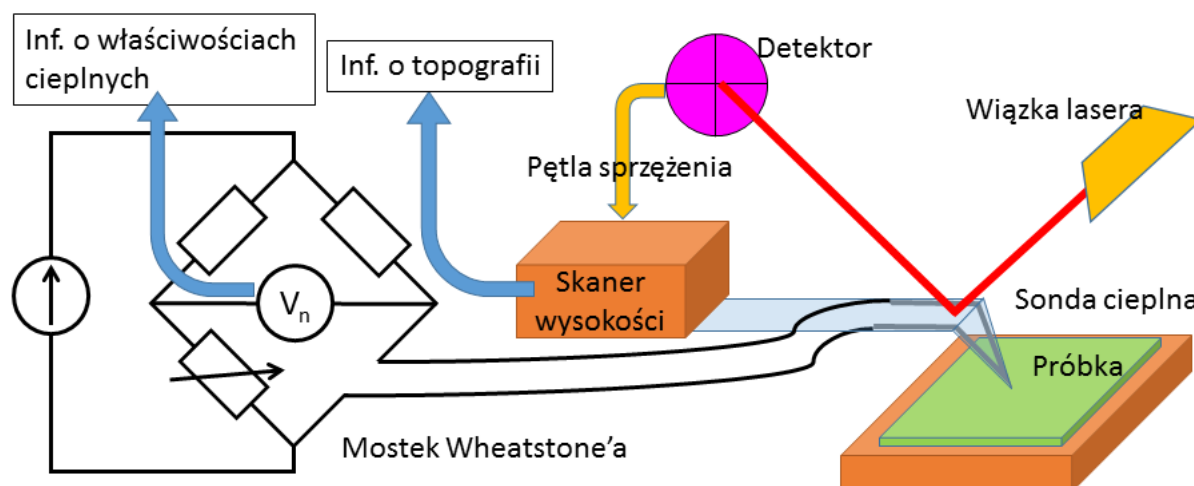
Skaningowa mikroskopia cieplna jest obecnie jedną z najczęściej stosowanych metod do badania zjawisk transportu ciepła i właściwości cieplnych w mikro- i nanoskali. Od momentu jej pierwszego zastosowania metoda jest wciąż rozwijana i doskonalona i obecnie obejmuje wiele wariantów technik pomiarowych. W niniejszym rozdziale przedstawiono najważniejsze informacje oraz podstawowe problemy dotyczące techniki pomiarowej, jaką jest skaningowa mikroskopia cieplna. Przedstawiono początki metody, najpopularniejsze rodzaje stosowanych sond cieplnych oraz tryby pracy układu pomiarowego. Przedstawiono podstawowe problemy związane z zastosowaniem skaningowej mikroskopii cieplnej do pomiarów ilościowych. Opisano także przykładowe zastosowania skaningowej mikroskopii cieplnej w badaniach mikro- i nanomateriałów.

#### 3.1. Początki metody

Pierwowzorem dla metody skaningowej mikroskopii cieplnej był skaningowy profilometr cieplny, zaproponowany w 1986 roku przez Williamsa i Wickramasinghe'a w pracy [47]. Autorzy zaprezentowali nową technikę profilowania powierzchni opierającą się na bliskozasięgowym oddziaływaniu cieplnym pomiędzy ogrzewanym ostrzem, a badaną powierzchnią. Skaningowy profilometr cieplny stanowił modyfikację mikroskopu sił atomowych, w którym standardową sondę zastąpiono podgrzewaną sondą z zamontowaną na końcu termoparą. Pomiar opierał się na wytworzeniu strumienia ciepła pomiędzy grzaną sondą, a powierzchnią próbki oraz rejestracji temperatury ostrza. W trakcie skanowania powierzchni moc grzania ostrza pozostawała stała. Zmiana odległości pomiędzy ostrzem, a powierzchnią próbki powodowała zmianę warunków odprowadzania ciepła oraz zmianę temperatury ostrza rejestrowaną za pomocą termopary. Układ piezoelektryczny sterował położeniem sondy w kierunku pionowym, natomiast układ sprzężenia zwrotnego pozwalał na utrzymanie stałej temperatury sondy oraz stałej odległości między sondą, a powierzchnią próbki. W pracy [47] autorzy przedstawili profile powierzchni warstwy aluminium o grubości 100 nm i szerokości 4,5  $\mu\text{m}$ , naniesionej na podłoże krzemowe. Szacowana przez autorów rozdzielczość pionowa wynosiła 3 nm, a pozioma około 100 nm. W kolejnej pracy [49] autorzy przedstawili ideę skaningowego mikroskopu cieplnego, umożliwiającego jednoczesną rejestrację topografii powierzchni oraz rozkładu temperatury. Rejestracja temperatury odbywała się za pomocą termopary przesuwanej nad powierzchnią ogrzewanej próbki. Rozdzielczość uzyskiwanych obrazów zależała przede wszystkim od rozmiaru sondy oraz jej odległości od powierzchni. Autorzy oszacowali rozdzielczość przestrzenną pomiaru na około 100 nm, a temperaturową na mniejszą niż 1 mK. Zbadano obszar powierzchni warstwy aluminium w kształcie kwadratu o boku 1  $\mu\text{m}$ . W obrazie topograficznym zarejestrowano cząstkę o wymiarze około 30 nm, która była widoczna także w obrazie temperaturowym. Zmiana rejestrowanego sygnału temperaturowego związana z obecnością cząstki wynosiła około 1 mK.

### 3.2. Układ pomiarowy SThM i podstawowe tryby pracy

Obecnie skaningowa mikroskopia cieplna wykorzystuje najczęściej układ mikroskopu sił atomowych, co realizuje się poprzez dołączenie do niego odpowiedniego modułu oraz przez zastąpienie standardowej sondy mikroskopu specjalną sondą cieplną, wyposażoną w czujnik temperatury. Skaningowa mikroskopia cieplna w swoim standardowym układzie umożliwia stworzenie cieplnej oraz topograficznej mapy powierzchni badanego materiału. Pomiar realizowany jest w trybie kontaktowym pracy mikroskopu sił atomowych. Zasada działania skaningowej mikroskopii cieplnej przedstawiona jest schematycznie na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat działania układu SThM.

Układ SThM pozwala na jednoczesną rejestrację obu rodzajów obrazów: topograficznego, zawierającego informację o geometrii powierzchni oraz cieplnego, odpowiadającego rozkładowi temperatury lub przewodności cieplnej na badanej powierzchni. Światło lasera pada na sondę i ulega odbiciu (w zależności od zastosowanego typu sondy odbicie wiązki laserowej następuje bezpośrednio na jej powierzchni lub też na zamontowanym na niej zwierciadle). Detektor czterosegmentowy rejestruje wiązkę odbitą i kieruje sygnał do układu piezoelektrycznego skanera wysokości. Układ sprzężenia zwrotnego redukuje odchylenie wiązki od położenia początkowego, co pozwala na utrzymanie stałego nacisku ostrza sondy na powierzchnię próbki. Sygnał pochodzący z układu sprzężenia zwrotnego wykorzystywany jest do odtworzenia topografii badanej powierzchni.

Sondy cieplne mogą pracować w trybie pasywnym lub aktywnym. W trybie pasywnym (tryb TCM), sonda pełni rolę termometru oporowego. W trakcie skanowania powierzchni, zmiana temperatury na powierzchni próbki powoduje zmianę temperatury sondy oraz zmianę jej oporu. Zmiana oporu sondy mierzona jest poprzez rejestrację zmian napięcia w układzie elektronicznym związanym z sondą. W standardowym układzie mierzonym sygnałem, zawierającym informację o właściwościach cieplnych próbki, jest napięcie niezrównoważenia mostka Wheatstone'a, w którym sonda cieplna stanowi jedno z ramion. W trybie pracy TCM prąd płynący przez sondę ma stałą wartość. Powinna ona być na tyle mała, aby wpływ wydzielającego się ciepła Joule'a-Lenza na temperaturę układu próbka-sonda-otoczenie był zanedbywalny. Tryb TCM pozwala na wyznaczenie rozkładu temperatury powierzchni badanego materiału. Prędkość skanowania w tym trybie powinna być ograniczona z uwagi na



czas potrzebny by ostrze sondy znalazło się w stanie równowagi cieplnej z powierzchnią próbki.

W trybie aktywnym (tryb, CCM) przez sondę płynie prąd o wyższym natężeniu. Wydzielanie się ciepła Joule'a-Lenza na elementach oporowych sondy pozwala na wykorzystanie sondy jako oporowego grzejnika. W trybie aktywnym możliwe stosowane są dwa podstawowe warianty pracy układu: stałego prądu sondy i stałej temperatury sondy. W pierwszym wariantcie utrzymywana jest stała wartość prądu płynącego przez sondę. W tym celu wykorzystywany jest układ sprzężenia zwrotnego mostka Wheatstone'a. Podczas skanowania powierzchni próbki rejestrowane są zmiany temperatury sondy. Ten wariant pracy jest zbliżony do trybu pracy TCM. W drugim wariantcie również wykorzystywany jest układ sprzężenia zwrotnego mostka Wheatstone'a, ale utrzymywana jest stała temperatura sondy. Gdy sonda napotyka obszar o podwyższonej lub obniżonej przewodności cieplnej zmieniają się warunki wymiany energii cieplnej między sondą, a próbką. Układ sterujący pomiarem równoważy mostek Wheatstone'a w celu zachowania stałej temperatury sondy. Pomiar zmian napięcia niezrównoważenia mostka pozwala na wyznaczenie rozkładu zmian przewodności cieplnej próbki. Poza opisanymi wariantami możliwe jest również prowadzenie pomiarów z wykorzystaniem układów niestandardowych, np. zachowaniem stałej mocy grzania sondy lub pomiarem spadku napięcia bezpośrednio na sondzie, bez wykorzystywania układu mostka Wheatstone'a.

Ze względu na sposób zasilania sondy, pomiary SThM mogą natomiast być prowadzone w trybie stało- lub zmiennoprądowym. W trybie zmiennoprądowym mierzona jest amplituda i faza składowej zmiennej spadku napięcia na sondzie. Wykorzystuje się w tym celu detekcję homodynową, co pozwala na znaczne polepszenie stosunku sygnału do szumu. W trybie zmiennoprądowym większość pomiarów opiera się na metodzie  $3\omega$  opisanej w pracy [50]. W pracy [51] zaproponowano ideę wykorzystania klasycznej metody  $3\omega$  w skaningowej mikroskopii cieplnej. Idea metody polega na pomiarze trzeciej harmonicznej składowej zmiennej spadku napięcia na elementach oporowych sondy, zawierającej informacje o przewodności cieplnej badanego materiału. Metoda  $3\omega$  jest wykorzystywana zarówno do obrazowania rozkładu temperatury i przewodności cieplnej, jak również w pomiarach ilościowych, których celem jest wyznaczanie bezwzględnej wartości przewodności cieplnej.

### **3.3. Rodzaje stosowanych sond**

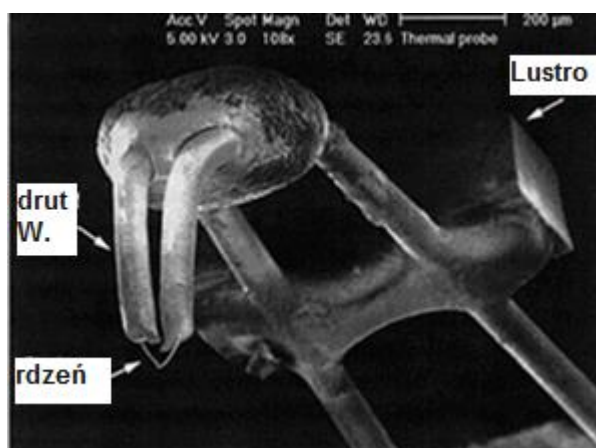
Sonda cieplna stanowi kluczowy element, który w istotny sposób wpływa na rozdzielczość wykonywanych pomiarów. Ze względu na sposób rejestracji sygnału, sondy cieplne można podzielić na wykorzystujące termopary oraz wykorzystujące termometrię oporową. Sondy te są najczęściej wykorzystywanymi w skaningowej mikroskopii cieplnej. Szczegółowy przegląd i obszerną charakterystykę sond cieplnych przedstawiono w pracach [52, 53].

Pierwsze użycie sondy wykorzystującej termoparę w układzie mikroskopu AFM zaprezentowano w pracach [54, 55]. Sondę wykorzystano do jednoczesnej rejestracji topografii i rozkładu temperatury na powierzchni tranzystora polowego i lokalizacji obszarów o podwyższonej temperaturze. Rozmiar sondy wynosił około 25  $\mu\text{m}$ , a rozdzielczość temperaturową pomiaru oszacowano na około 0,1 K. W kolejnych latach zaproponowano

różne rozwiązania mające na celu zmniejszenie rozmiarów termopar w oparciu o wykorzystanie zaawansowanych technik wytwarzania oraz bezpośrednią integrację termopary z sondą mikroskopu [56-59]. Obecnie głównym kierunkiem prac związanych z układami wykorzystującymi detekcję termoparową jest poprawa rozdzielczości przestrzennej oraz doskonalenie procesu produkcji w celu osiągnięcia powtarzalności parametrów i stabilności wytwarzanych sond.

Do najczęściej obecnie stosowanych sond cieplnych należą sondy oporowe, wykorzystujące zjawisko temperaturowej zależności oporu. Tego typu sondy zostały wykorzystane w badaniach zrealizowanych w ramach niniejszej pracy. Idea pomiaru dla tej grupy sond polega na rejestracji zmian oporu sondy wywołanych zmianami temperatury. Zmiany temperatury sondy są skutkiem zmian warunków odprowadzania ciepła z sondy do próbki, występujących przy zmianie właściwości cieplnych materiału próbki. W odróżnieniu od sond wykorzystujących termopary, które pracują tylko jako czujniki temperatury, sondy oporowe mogą pracować także w trybie aktywnym, jako oporowe grzejniki. W tym celu wykorzystuje się zjawisko wydzielania się ciepła Joule'a-Lenza przy przepływie prądu przez elementy oporowe.

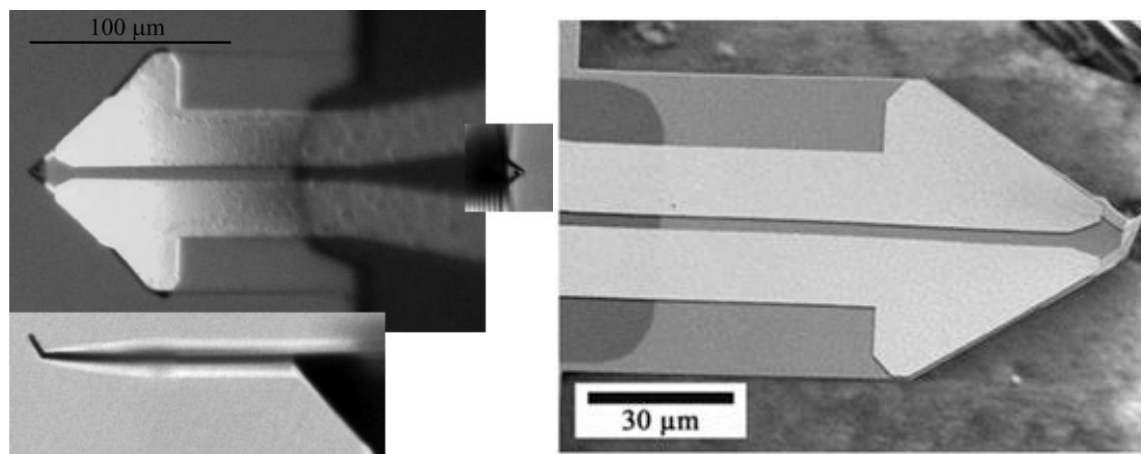
Najpopularniejszymi do niedawna sondami oporowymi były sondy wykorzystujące drut Wollastona [60] (rysunek 2).



Rysunek 2. Obraz SEM sondy z drutem Wollastona [61].

Drut Wollastona wykorzystywany w sondach oporowych składa się z platynowo-rodowego rdzenia o średnicy około 5 µm otoczonego srebrnym płaszczem o średnicy kilkudziesięciu mikrometrów. W obszarze pomiarowym sondy płaszcz jest trawiony, a platynowy rdzeń odsłaniany i zaginany formując ostrze. Rozdzielczość przestrzenna w przypadku sond z drutem Wollastona szacowana jest na około 1 µm [53].

Coraz częściej stosowanymi sondami oporowymi są tzw. nanosondy cieplne (NThP), wykonane w technologii cienkowarstwowej (rysunek 3). Ich zaletą jest mniejsza średnica kontaktu sondy z próbką, co pozwala na osiągnięcie lepszej rozdzielczości przestrzennej, w porównaniu z sondami z drutem Wollastona.



Rysunek 3. Zdjęcia optyczne przedniej, bocznej i tylnej części [materiały własne] oraz obraz SEM [62] nanosondy cieplnej firmy Kelvin Nanotechnology, Ltd. Glasgow.

Średnica końcówki sondy, a tym samym promień kontaktu z próbką, szacowana jest na około 100 nm [62]. W przeciwieństwie do powszechnie stosowanych sond z drutem Wollastona, nanosondy cieplne są wykorzystywane znacznie rzadziej, zwłaszcza w przypadku pomiarów ilościowych.

### **3.4. Pomiary z wykorzystaniem SThM**

Badania związane z SThM można podzielić na badania związane z metodologią pomiaru oraz te, w których SThM jest wykorzystywane do badania właściwości cieplnych materiałów. Pomimo stosunkowo długiego okresu rozwoju skaningowej mikroskopii cieplnej, wiele problemów w obu tych dziedzinach wciąż pozostaje nierozwiązanych.

Niewielkie rozmiary oraz złożona geometria stosowanych sond cieplnych powodują, że analiza teoretyczna procesów wymiany ciepła pomiędzy sondą, a próbką oraz prawidłowa analiza wyników pomiarów wykonywanych metodą SThM są skomplikowane. Dotyczy to w szczególności pomiarów o charakterze ilościowym, dla których wciąż brak jest standardowej procedury pomiarowej. Standardowy układ SThM pozwala jedynie na jakościową analizę właściwości cieplnych badanego materiału. Standardowe tryby pomiarowe pozwalają na mapowanie rozkładu temperatury lub obrazowanie obszarów o różnej przewodności cieplnej. Obecnie silnie rozwijane są techniki pozwalające na realizowanie pomiarów ilościowych, dla których kluczowe jest zdefiniowanie zależności pomiędzy właściwościami cieplnymi badanego materiału, a mierzonym sygnałem. Główny problem związany z wykorzystaniem SThM w pomiarach ilościowych jest związany z faktem, że podstawowe wielkości, takie jak temperatura poszczególnych elementów sondy, straty ciepła czy ilość ciepła odprowadzana bezpośrednio do próbki, nie są bezpośrednio zawarte w mierzonym sygnale.

Ważnym zagadnieniem dla pomiarów ilościowych SThM jest analiza transportu ciepła w układzie sonda- próbka. Jest to zagadnienie złożone, gdyż wymiana ciepła między sondą, a powierzchnią próbki realizowana jest przez kilka różnych mechanizmów: przewodzenie przez powietrze otaczające obszar kontaktu z próbką, bezpośredni przepływ ciepła na drodze ciało stałe – ciało stałe i na drodze ciało stałe – ciecz, a także poprzez promieniowanie cieplne. Wkład wymienionych mechanizmów do mierzonego sygnału jest trudny do

oszacowania [63]. Pierwszy z wymienionych mechanizmów dominuje w przypadku gdy sonda nie jest w bezpośrednim kontakcie z próbką, a jego charakter silnie zależy od odległości sonda-próbka [52]. Gdy odległość sondy od próbki jest znacznie większa od średniej drogi swobodnej molekuł powietrza, transport ciepła przez powietrze ma charakter dyfuzyjny i jego efektywność jest niewielka. Dla odległości porównywalnych ze średnią drogą swobodną transport ciepła z sondy do próbki ma charakter balistyczny i jego efektywność rośnie. W momencie uzyskania kontaktu z próbką, wzrasta rola transportu ciepła na drodze ciało stałe – ciało stałe. W pracy [64] autorzy wskazują, że wkład obydwu wymienionych mechanizmów zależy od właściwości cieplnych próbki i rośnie dla materiałów dobrze przewodzących. Pożądanym efektem jest zwiększenie wkładu tego mechanizmu do transportu ciepła z sondy do próbki, gdyż wtedy rozdzielczość przestrzenna pomiaru może być określona przez rozmiar kontaktu sonda-próbka [53]. W niektórych pracach wspomina się także o dodatkowym transporcie ciepła przez cienką warstwę cieczy zaadsorbowaną na powierzchni próbki [53, 64]. W pracy [64] autorzy sugerują, że warstwa cieczy zwiększa efektywność odprowadzania ciepła od sondy do próbki, jednak rola tego mechanizmu transportu ciepła spada wraz ze wzrostem temperatury sondy prowadzącym do odparowania cieczy. Wpływ tego mechanizmu na rozdzielczość i czułość pomiaru silnie zależy od właściwości badanej powierzchni i jest trudny do oszacowania [53]. Wkład mechanizmu związanego z promieniowaniem cieplnym jest zazwyczaj szacowany na dużo mniejszy od pozostałych i dla pomiarów przeprowadzanych w temperaturze pokojowej i w atmosferze gazowej jest zwykle pomijany [52, 53]. Oszacowanie ilościowe wkładu poszczególnych mechanizmów transportu ciepła w układzie sonda – próbka jest trudne i zależy przede wszystkim od rodzaju stosowanej sondy oraz trybu i warunków prowadzenia pomiaru, a także od właściwości cieplnych badanego materiału. Wyniki przedstawione w pracach [52, 53, 64] dotyczą sond z drutem Wollastona. Brak jest analogicznych prac dla nanosond cieplnych.

Analizy teoretyczne zjawisk zachodzących w układzie sonda-próbka również były dotychczas prowadzone głównie dla sondy z drutem Wollastona. Prostota konstrukcji tej sondy powoduje, że jest ją stosunkowo łatwo zamodelować teoretycznie. Najczęściej wykorzystywany model teoretyczny jest oparty na niestacjonarnym równaniu zebra zawierającym źródła ciepła Joule’a-Lenza, który przy założeniach upraszczających prowadzi do opisanego za pomocą elementów skupionych przybliżenia drutu zawieszonego [65, 66]. Modele teoretyczne dla sondy Wollastona zaproponowano w pracach [67-69]. Wykorzystują one parametry charakteryzujące geometryczne, materiałowe oraz elektryczno-cieplne właściwości sondy, które dla sondy Wollastona są dobrze znane i zdefiniowane. W oparciu o modele teoretyczne udało się dla sondy Wollastona zdefiniować większość parametrów istotnych z punktu widzenia jej zastosowania w pomiarach ilościowych, np. czułości sondy na zmiany przewodności cieplnej próbki oraz wpływ czynników zewnętrznych. Opracowane modele teoretyczne pozwalają na analizę i weryfikację wyników eksperymentalnych dla sondy Wollastona pracującej w trybie stało- oraz zmiennoprądowym. Do opisu transportu ciepła w układzie sonda-próbka wykorzystano również modele oparte o analogie elektryczno-cieplne [70], pozwalające na zamodelowanie sondy Wollastona za pomocą układu elementów elektrycznych. Podejście to zostało również zweryfikowane eksperymentalnie [69, 71]. Do analizy rozkładu temperatury i rozptywu ciepła w układzie sonda-próbka dla sondy

Wollastona wykorzystywano również modele stworzone w oparciu o metodę elementów skończonych [72, 73].

Chociaż nanosondy cieplne są coraz bardziej popularne, niewiele prac teoretycznych poświęconych jest ich analizie. Model teoretyczny dla nanosondy cieplnej zaproponowano w pracy [74]. Nie uwzględniono w nim jednak skomplikowanej geometrii sondy i otrzymany model okazał się bardzo zbliżony do modeli opracowanych wcześniej dla sondy Wollastona. Autorzy zauważyli znaczne rozbieżności pomiędzy przewidywaniami teoretycznymi modelu a wynikami eksperymentu. Jak dotąd tylko jedna praca poświęcona jest modelowaniu nanosondy cieplnej metodą elementów skończonych [75]. Analizowana jest czułość sondy na właściwości cieplne oraz zakres jej zmian przy przejściu od powietrza do próżni.

Przedstawiony przegląd literatury wskazuje, że ilość badań, w których podjęto próbę ilościowego i jakościowego opisanie mechanizmów transportu ciepła w układzie sonda-próbka dla sond NThP jest niewielka. Wobec możliwości pomiarowych, jakie oferuje ten rodzaj sond, poznanie i opisanie zjawisk cieplnych w nich zachodzących wydaje się uzasadnione. Opracowanie modelu teoretycznego jest również istotne z punktu widzenia zastosowania sond do pomiarów ilościowych.

Popularnym zastosowaniem skaningowej mikroskopii cieplnej jest obrazowanie właściwości cieplnych i rozkładu temperatury, pomocne w analizie jakościowej zjawisk związanych z transportem ciepła w mikro-i nanostrukturach, ale także w badaniach związanych z problemami zarządzania transportem i odprowadzaniem ciepła w urządzeniach i strukturach elektronicznych. Do obrazowania rozkładu temperatury często wykorzystywane są sondy z termoparą, pozwalają one bowiem na bezpośredni pomiar temperatury. Przykładem może być wykorzystanie cienkowarstwowych sond z termoparą do obrazowania rozkładu temperatury w elektrycznie grzanych nanorurkach węglowych, przedstawione w pracy [48]. W pracy [76], również przy użyciu sond z termoparą, wykonano obrazowanie rozkładu temperatury oraz analizę rozptyłu ciepła w strukturze lasera VCSEL.

Sondy rezystancyjne, pracujące w trybie aktywnym, używane są często do obrazowania rozkładu przewodności cieplnej. W pracach [77, 78] zastosowano sondę z drutem Wollastona do obrazowania zmian przewodności cieplnej struktury złożonej z cząstek metalicznych osadzonych w matrycy polimerowej. Osiągnięto rozdzielczość przestrzenną rzędu 1  $\mu\text{m}$ . W pracy [79] zaprezentowano obrazowanie cieplne powierzchni palladu poddawanej reakcji chemicznej indukowanej cieplnie przez aktywną sondę Wollastona. Autorzy oszacowali rozdzielczość przestrzenną na lepszą niż 1  $\mu\text{m}$  – struktury powstałe w wyniku reakcji miały wymiary około 800 nm – jednak jej dalsza poprawa nie była możliwa z uwagi na wymiary geometryczne sondy. W pracy [80] badano wpływ wielkości kryształitów na właściwości cieplne nanokrystalicznych warstw żelaza. Powierzchnie badanych materiałów obrazowano za pomocą sondy Wollastona w trybie CCM. Sondy rezystancyjne stosowano również do badania struktur wykorzystywanych w urządzeniach elektronicznych. W pracy [81] wykonano obrazowanie cieplne gorących punktów na powierzchni struktury MOSFET z wykorzystaniem sondy Wollastona pracującej w trybie stałego prądu. Przykład wykorzystania SThM do lokalizacji w strukturze MOS gorących punktów i obszarów uszkodzonych na skutek naprężeń cieplno – elektrycznych przedstawiono w pracy [82]. Analiza naprężeń cieplnych w strukturze MIS, zbudowanej z cienkich warstw aluminium i krzemu izolowanych tlenkiem krzemu, została zaprezentowana w pracy [83].



W przedstawionych przykładach sonda Wollastona pracowała w trybie stałoprądowym. Przykład wykorzystania trybu zmiennoprądowego SThM do obrazowania rozkładu temperatury w złączu PN przedstawiono w pracy [84]. Autorzy zarejestrowali obrazy amplitudy i fazy pierwszej harmonicznej spadku napięcia na sondzie Wollastona zasilanej prądem przemiennym. Na podstawie uzyskanych obrazów oraz wykorzystując model teoretyczny udało się oszacować wartość przewodności cieplnej badanych materiałów.

Drugim ważnym zastosowaniem skaningowej mikroskopii cieplnej jest jej wykorzystanie w badaniach ilościowych, pozwalających na wyznaczenie wartości wielkości charakteryzujących właściwości cieplne badanego materiału. Wyznaczaną wielkością jest zazwyczaj przewodność cieplna. W pomiarach ilościowych najczęściej wykorzystywanymi sondami są sondy oporowe.

W pracy [85] po raz pierwszy zaproponowano procedurę kalibracyjną, pozwalającą na wyznaczenie wartości przewodności cieplnej na podstawie mierzonego sygnału SThM. W eksperymencie wykorzystano sondę Wollastona pracującą w trybie stałej temperatury, zasilaną prądem stałym. Procedurę wykorzystano do wyznaczenia przewodności cieplnej nanokompozytowych warstw diamentopodobnych. Procedurę kalibracyjną dla sondy Wollastona pracującej w trybie stałoprądowym, zaproponowaną w pracy [85], wykorzystano do wyznaczenia przewodności cieplnej warstw azotku galu osadzonych na podłożu szafirowym [86]. Zaproponowana idea pomiaru została przyjęta również w pracy [87], jednak zakwestionowano ją w pracach [64, 88], w których autorzy podkreślają, że czułość sondy Wollastona na właściwości cieplne badanego materiału nie jest stała w całym zakresie przewodności, lecz spada dla materiałów dobrze przewodzących, co ogranicza możliwości pomiarów prowadzonych w trybie stałoprądowym do materiałów o niskich wartościach przewodności cieplnej. W pracy [89], wyznaczono w trybie stałoprądowym, przewodność cieplną cienkich warstw  $\text{SiO}_2$ . W pracy [90] wykonano obrazowanie cieplne oraz oszacowano wartość przewodności cieplnej warstw tytanowych o strukturze ziarnistej. Możliwości wykorzystania sondy Wollastona w trybie stałoprądowym do wyznaczania przewodności cieplnej cienkich warstw przedstawiono w pracy [91]. Ciekawą ideę pomiaru przedstawiono w pracy [92]. Zaproponowano w niej pomiar bezkontaktowy, wykorzystując kwazibalistyczny transport ciepła przez 10-100 nm warstwę powietrza pomiędzy sondą Wollastona a powierzchnią próbki. Technikę tę wykorzystano do wyznaczenia przewodności cieplnej cienkich warstw oraz nanostrukturalnych materiałów  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Popularną w badaniach SThM metodą jest wspomniana wcześniej metoda  $3\omega$ . W pracy [68] autorzy zwracają jednak uwagę, że interpretacja danych na bazie klasycznej teorii  $3\omega$  jest błędna, gdyż wpływ przewodności cieplnej próbki na amplitudę składowej trzeciej harmonicznej jest obserwowany jedynie dla niskich częstotliwości. W pracy [69] pokazano, że obszar, z którego pochodzi mierzona informacja zależy od promienia kontaktu sonda-próbka, a nie, jak w przypadku klasycznej metody  $3\omega$ , od częstotliwości prądu płynącego przez sondę. Szczegółowy opis możliwości wykorzystania metody  $3\omega$  w pomiarach SThM można znaleźć w pracach [71, 93]. Badania zjawisk związanych z transportem ciepła, zachodzących w układzie sonda – próbka dla sondy Wollastona pracującej w trybie zmiennoprądowym przedstawiono w pracach [94-96]. W pracy [51] autorzy wykorzystali metodę  $3\omega$  do pomiaru przewodności cieplnej cienkiej warstwy diamentowej, używając próbek srebra i złota jako materiałów odniesienia. Przykłady zastosowań metody  $3\omega$

w skaningowej mikroskopii cieplnej z wykorzystaniem sondy Wollastona, zarówno do obrazowania i analizy jakościowej oraz w pomiarach ilościowych właściwości cieplnych, znaleźć można w pracy [69].

We wszystkich przedstawionych przykładach badań ilościowych wykorzystywano sondę z drutem Wollastona. Stosowanie nanosond cieplnych w pomiarach ilościowych jest wciąż rzadkie. Wobec braku standardowego modelu teoretycznego dla tej grupy sond, wykorzystuje się modele dotychczas stosowane dla sond Wollastona lub ich modyfikacje, co nie zawsze prowadzi do poprawnych rezultatów. W pracy [74] przedstawiono wyniki obrazowania cieplnego nanodrutów krzemowych. Podjęto także próbę wyznaczenia wartości przewodności cieplnej w oparciu o metodę  $3\omega$  oraz model opracowany dla nanosondy cieplnej. Wyznaczone wartości przewodności cieplnej dla nanodrutów o średnicach od 200 do 300 nm nie różniły się znacznie od wartości przewodności litego krzemu. W pracach [97, 98] wyznaczono efektywną przewodność cieplną dla nanostruktur w postaci matryc nanodrutów Si, SiGe oraz  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , wykorzystując metodę  $3\omega$ . Uzyskanie zadowalających wyników wymagało jednak wielokrotnego modyfikowania stosowanego modelu teoretycznego. W pracy [99] autorzy wyznaczyli efektywną przewodność cieplną dla supersieci ErAs/GaAs wykorzystując nanosondy cieplne, w oparciu o metodę  $3\omega$ . Rozdzielczość przestrzenną pomiaru oszacowano na lepszą niż 100 nm. W pracy [100] wykorzystano nanosondy cieplne do obrazowania właściwości cieplnych układów złożonych z pojedynczej oraz kilku warstw grafenu. Wyznaczono również efektywne wartości oporów cieplnych badanych struktur grafenowych. Eksperyment prowadzono w warunkach wysokiej próżni, co pozwoliło na uzyskanie rozdzielczości przestrzennej około 50 nm oraz zbadanie zjawisk związanych z balistycznym i dyfuzyjnym transportem ciepła w badanych nanostrukturach.

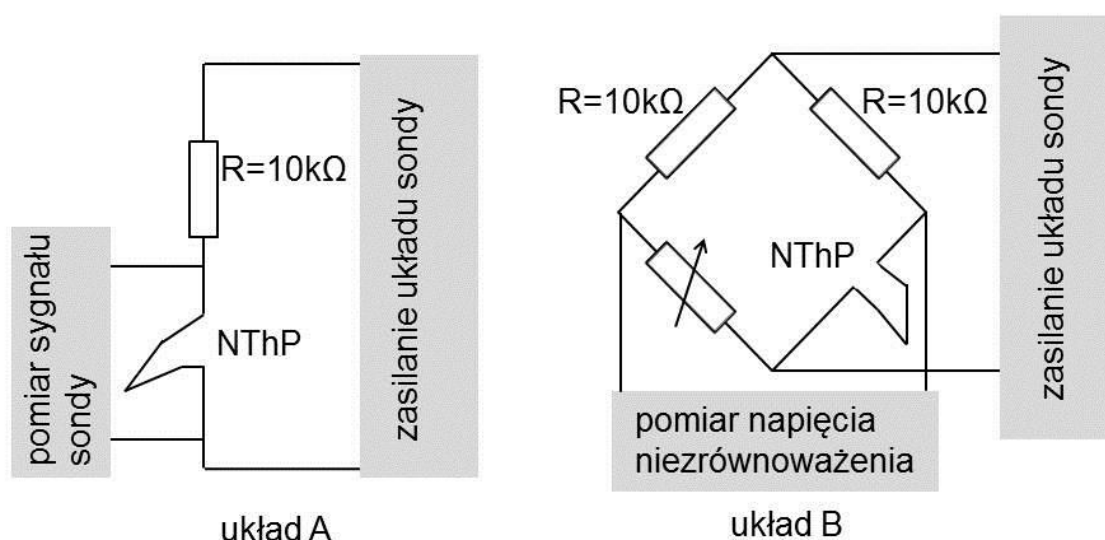
Analiza badań właściwości cieplnych metodą SThM przedstawiona powyżej pozwala stwierdzić, że dla sondy z drutem Wollastona metody pomiarowe są dobrze zdefiniowane i powszechnie znane, jednak rozmiary tych sond oraz związana z nimi niewielka rozdzielczość przestrzenna pomiaru powodują, że stosowanie ich do pomiarów wysublimowanych nanostruktur nie jest możliwe. Rozwiązaniem może być zastosowanie nanosond cieplnych. Jednak mimo dużo lepszej rozdzielczości pomiarowej, którą zapewnia ta grupa sond, ilość badań, w których są one stosowane wciąż jest niewielka, głównie z uwagi na brak opracowanej standardowej procedury pomiarowej. Rozwój metod pomiarowych opartych na zastosowaniu nanosond cieplnych jest zatem istotny z punktu widzenia zastosowania SThM do badań właściwości cieplnych nanomateriałów.

#### 4. Układ pomiarowy i materiały wzorcowe wykorzystywane w badaniach eksperymentalnych

W kolejnych rozdziałach niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych. Podstawowym elementem aparatury pomiarowej wykorzystywanej w przeprowadzanych w ramach pracy badaniach był mikroskop sił atomowych XE-70 (Park Systems) wyposażony w moduł do pomiarów metodą skaningowej mikroskopii cieplnej. W pomiarach wykorzystywano nanosondy cieplne KNT-SThM-1an (KELVIN Nanotechnology) [62, 101]. Do pomiaru i generacji sygnałów w układzie elektrycznym związanym z sondą wykorzystywano:

- woltomierz homodynowy SR830 DSP (Stanford Research) – do zasilania układu sondy oraz rejestracji amplitudy i fazy spadku napięcia na sondzie dla wybranej harmonicznej
- generator funkcyjny 33120A (Hewlett Packard) – do generacji sygnałów zmiennych podawanych na układ sondy
- multimetry cyfrowe 34405A oraz 34401A (Agilent Technologies) – do pomiaru natężenia prądu płynącego przez sondę lub napięcia na sondzie
- oscyloskop DSO 3062A (Agilent Technologies) – do rejestracji czasowych zmian sygnału sondy

W pomiarach właściwości cieplnych wykorzystywano dwie konfiguracje układu pomiarowego. W pierwszej z nich sondę łączono szeregowo z opornikiem  $10\text{ k}\Omega$  (układ A). W drugiej sonda stanowiła jedno z ramion mostka Wheatstone’a, a mierzony sygnał związany był ze zmianą napięcia niezrównoważenia mostka (układ B). Obie konfiguracje pomiarowe przedstawiono schematycznie na rysunku 4.



Rysunek 4. Konfiguracje układu pomiarowego wykorzystywane podczas badań eksperymentalnych. Sonda połączona szeregowo z opornikiem  $10\text{ k}\Omega$  (układ A) oraz sonda pracująca w układzie mostka Wheatstone’a (układ B).



Wszystkie pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem automatycznych procedur pomiarowych, stworzonych w środowisku LabVIEW.

W pomiarach właściwości cieplnych wykorzystywano materiały wzorcowe, o znanych wartościach przewodności cieplnej. Wykorzystywane materiały wraz z wartościami ich przewodności cieplnych zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Materiały wzorcowe wykorzystywane w badaniach eksperymentalnych oraz wartości ich przewodności cieplnych.

Materiał	$\kappa$ , $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Szkło laboratoryjne (BK7)	1,0
Inconel	9,8
Granat itrowo-aluminiowy (YAG)	10,0
Tytan (Ti)	21,9
Tlenek glinu $\text{Al}_2\text{O}_3$	25
Antymonek galu (GaSb)	32
Żelazo (Fe)	80,3
Nikiel (Ni)	90,8
Krzem (Si)	140
Azotek galu (GaN)	230
Złoto (Au)	317
Miedź (Cu)	401
Węglik krzemu (SiC-6H)	490

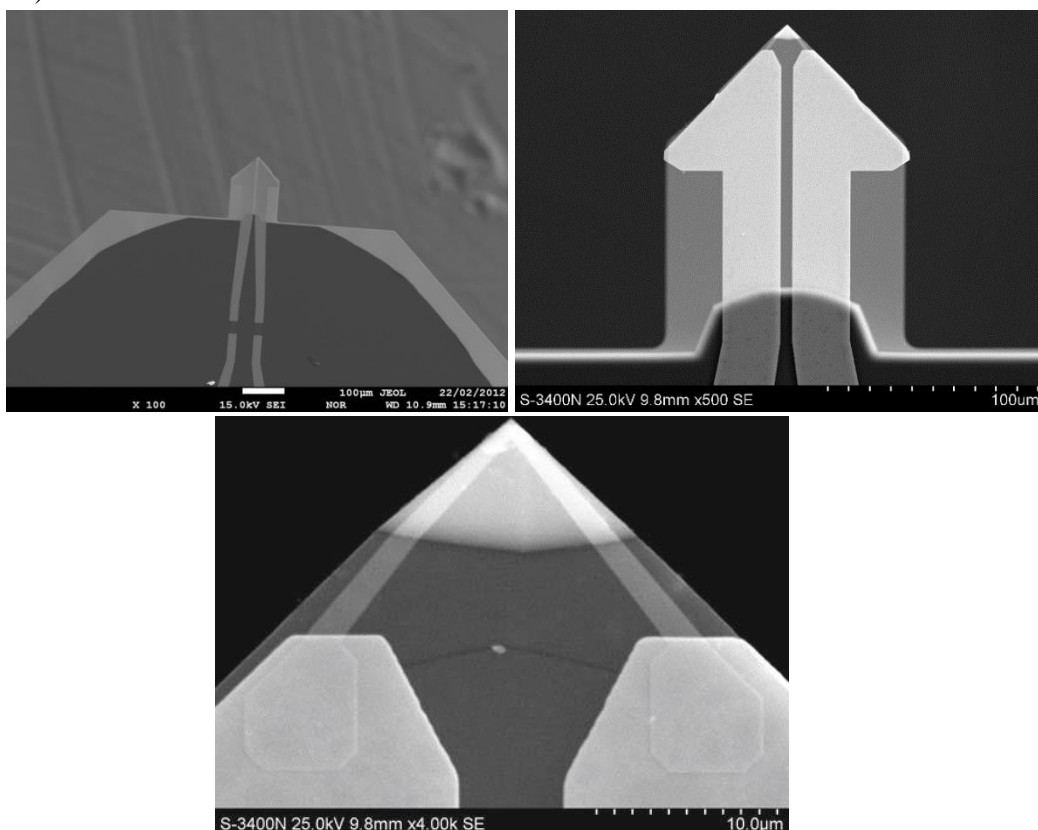
Niepewności pomiarowe w części eksperymentalnej niniejszej pracy były obliczane na drodze analizy statystycznej wyników serii pomiarowych. W przypadku niewielkich wartości niepewności pomiaru, niewidocznych na wykresach, niepewności nie zaznaczano na wykresie.

## 5. Model i analiza numeryczna zjawisk cieplnych w układzie sonda NThP – próbka

W rozdziale opisano model numeryczny układu sonda-próbka oparty na metodzie elementów skończonych oraz wyniki analiz numerycznych. Celem było określenie optymalnych warunków prowadzenia badań eksperymentalnych. Dokonano analizy czułości sondy na właściwości cieplne próbki. Zamodelowano także różne warianty pomiarów ilościowych właściwości cieplnych, ze szczególnym uwzględnieniem pomiarów cienkich warstw. Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale zostały opublikowane w pracach [102, 103].

### 5.1. Budowa i parametry nanosond cieplnych

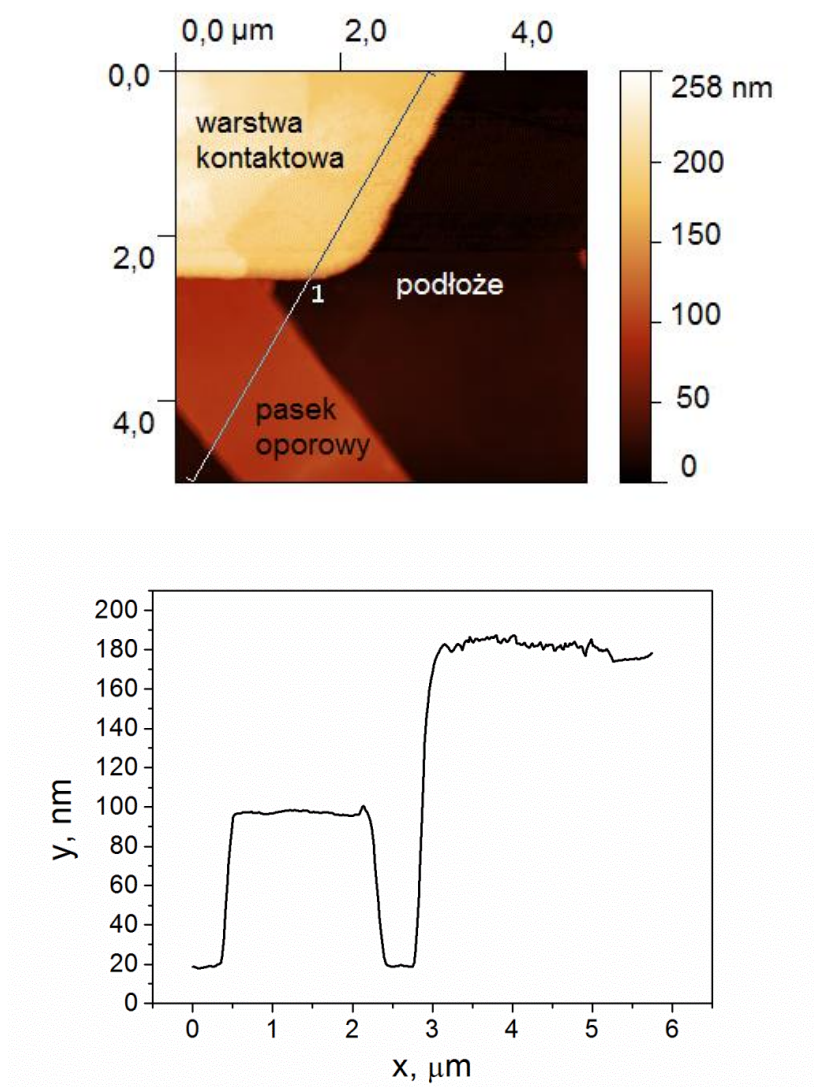
Do wytwarzania nanosond cieplnych wykorzystywane są techniki wytwarzania układów cienkowarstwowych stosowane w technologii półprzewodnikowej, elektronolitografia oraz mikroobróbka [58]. Podstawę sondy stanowi płytka o wymiarach  $150\text{ }\mu\text{m} \times 120\text{ }\mu\text{m} \times 0,4\text{ }\mu\text{m}$  wykonana z azotku krzemu lub ditlenku krzemu. Koniec płytki ma kształt trójkąta, którego wierzchołek jest zagięty pod kątem około  $60^\circ$ , formując ostrze sondy. Odległość ostrza sondy od płaszczyzny podstawy wynosi około  $12\text{ }\mu\text{m}$ . Na podłoże nanoszone są warstwy oporowe: złote kontakty doprowadzające prąd oraz niklowo-chromowe i palladowe warstwy oporowe (rysunek 5).



Rysunek 5. Obrazy SEM całej sondy oraz końcówki nanosondy cieplnej. Widoczne są kolejno nanoszone na podstawę sondy warstwy oporowe i kontaktowe [materiały własne].

Kluczowy element sondy stanowi opornik palladowy o grubości 40 nm i oporze około 100  $\Omega$ , osadzony w pobliżu ostrza sondy. Jest on połączony szeregowo, poprzez złote warstwy kontaktowe o grubości 140 nm, z dwoma warstwami oporowymi NiCr o grubości 33 nm i łącznym oporze 200  $\Omega$ . Temperaturowy współczynnik oporu sondy NThP wynosi  $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Średnica końcówki sondy ma wymiar około 100 nm i jest to również średnica kontaktu sondy z próbką. Maksymalna wartość prądu płynącego przez sondę, rekomendowana przez producenta wynosi 2,2 mA. Opór elektryczny sond NThP wynosi od 250 do 400  $\Omega$ . Czułość temperaturowa sondy szacowana jest na 1  $\Omega/^{\circ}\text{C}$ . Szczegółową specyfikację techniczną sond NThP udostępnia producent [101].

W celu zweryfikowania geometrii sondy NThP, przed przystąpieniem do tworzenia jej właściwego modelu, wykonano obrazowanie jej powierzchni metodą AFM. Rysunek 6 (a) przedstawia fragment powierzchni sondy z widoczną podstawą, złotymi kontaktami oraz paskami oporowymi.



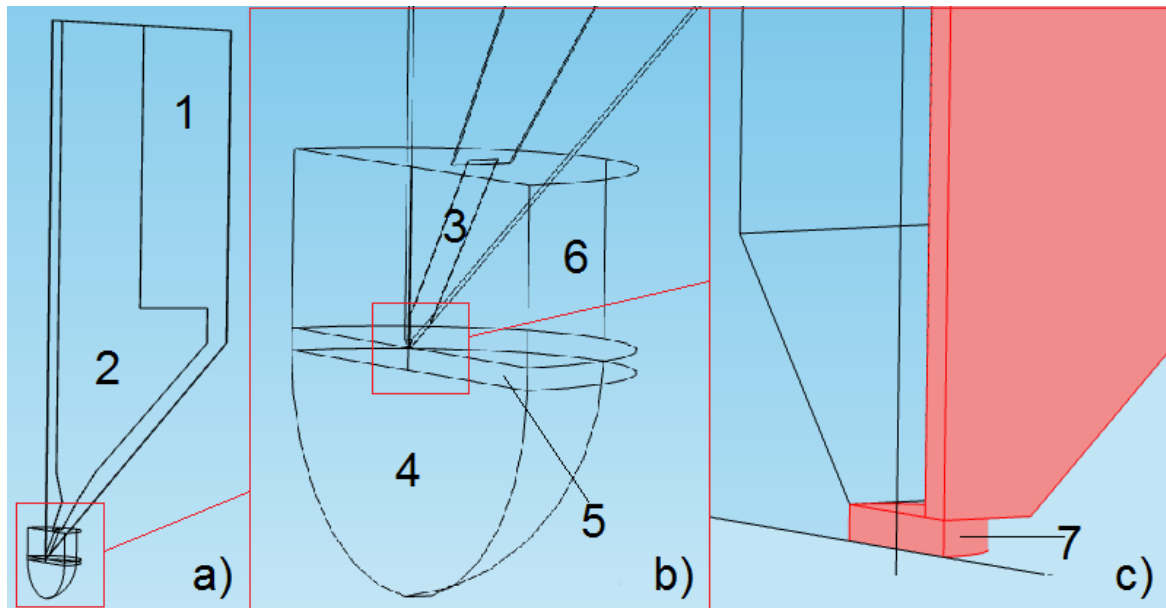
Rysunek 6. Obraz  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  AFM wybranego fragmentu powierzchni sondy NThP z widoczną warstwą kontaktową oraz paskiem oporowym oraz profil powierzchni wykonany wzdłuż zaznaczonej linii.

W celu oszacowania grubości poszczególnych elementów sondy wykonano profil powierzchni, przedstawiony na rysunku 6. Grubość pasków oporowych oszacowana na podstawie profilu powierzchni wynosi około 60 nm. Grubość złotych warstw kontaktowych wynosi około 150 nm. Zarówno przedstawiony na rysunku 5 obraz SEM, jak i wykonane badania AFM wskazują, że szerokość palladowego paska oporowego zmienia się wzdłuż końcówki sondy. Szerokość paska w pobliżu warstw kontaktowych wynosi około 2  $\mu\text{m}$ , natomiast w pobliżu końca sondy jest mniejsza niż 1  $\mu\text{m}$ .

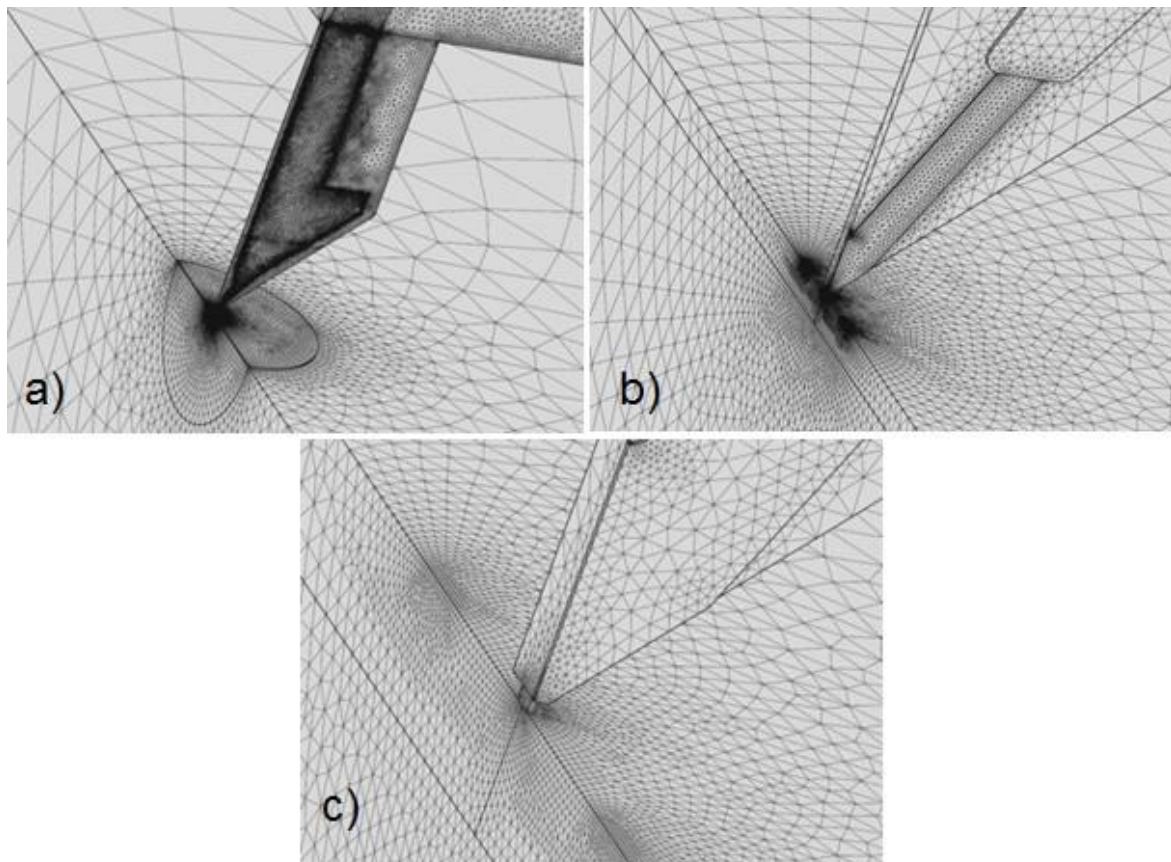
## **5.2. Model układu sonda NThP – próbka**

Złożona geometria układu sonda pomiarowa – próbka powoduje trudności w stworzeniu opisu analitycznego układu. Przykładem może być trójkątny obszar w pobliżu ostrza sondy, który powoduje, że pojemność cieplna przypadająca na element długości paska oporowego rośnie wraz z oddalaniem się od ostrza sondy. Modele jakościowe, np. oparte na analogii cieplno-elektrycznej, pozwalają na analizę wpływu różnych procesów transportu ciepła na wyniki pomiarów, ale nie dają możliwości szczegółowej analizy rozkładu temperatury i strumieni ciepła w układzie. Dlatego też zdecydowano się na opracowanie numerycznego modelu układu sonda – próbka z wykorzystaniem metody elementów skończonych. Model stworzono w programie Comsol Multiphysics.

Punktem wyjścia do projektowania modelu geometrycznego układu były dane dostępne na stronie sprzedawcy sond pomiarowych w karcie katalogowej produktu [62, 101]. Przy tworzeniu modelu geometrycznego sondy wykorzystano również wyniki pomiarów wykonanych metodą mikroskopii sił atomowych. Do modelowania transportu ciepła w układzie sonda - próbka geometria sondy została uproszczona. Zamodelowano jedynie trójkątną część końcówki sondy, a ostrze „wyprostowano” zakładając, że wymiana ciepła między belką sondy i próbka przez grubą warstwę powietrza nie ma istotnego wpływu na rozkład temperatury w analizowanym układzie. Uwzględniono jednak możliwość przepływu ciepła przez powietrze znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie kontaktu sondy z próbka. Wykorzystano również fakt istnienia płaszczyzny symetrii, co pozwala na modelowanie tylko połowy układu. Geometrię całego układu wraz z powiększeniem jego najistotniejszych elementów pokazano na rysunku 7. Rozmiary oraz materiały, z których wykonane są poszczególne elementy sondy zostały wiernie odtworzone w oparciu o posiadane dane techniczne. Podstawę sondy stanowi trójkątna płytka z azotku krzemu o grubości 400 nm. Na płytce znajduje się pasek oporowy z palladu o grubości 40 nm, szerokości 1  $\mu\text{m}$  i długości 15  $\mu\text{m}$ , połączony ze złotą warstwą kontaktową o grubości 140 nm. Średnica obszaru bezpośredniego kontaktu sondy z próbka wynosi 100 nm. Próbkę reprezentuje układ warstwowy: podłoże w postaci ćwiartki kuli o grubości 300  $\mu\text{m}$  z dodaną połową walca, reprezentująca cienką warstwę naniesioną na podłoże. Taki układ umożliwia modelowanie zjawisk zachodzących w próbkach warstwowych i cienkich warstwach.



Rysunek 7. (a) Geometria układu sonda – próbka modelu numerycznego, (b) próbka składająca się z podłoża oraz cienkiej warstwy oraz warstwa powietrza w pobliżu obszaru kontaktu sondy z próbką, (c) powiększenie obszaru kontaktu. Elementy modelu: (1) – podstawa sondy, (2) – warstwy kontaktowe, (3) – pasek oporowy, (4) – próbka – podłoże, (5) – próbka – cienka warstwa, (6) – warstwa powietrza, (7) – obszar kontaktu sondy z próbką.



Rysunek 8. Siatka elementów skończonych dla modelu układu sonda – próbka. (a) – (c) kolejne powiększenia najbardziej istotnych elementów modelu oraz obszaru kontaktu sondy z próbką.

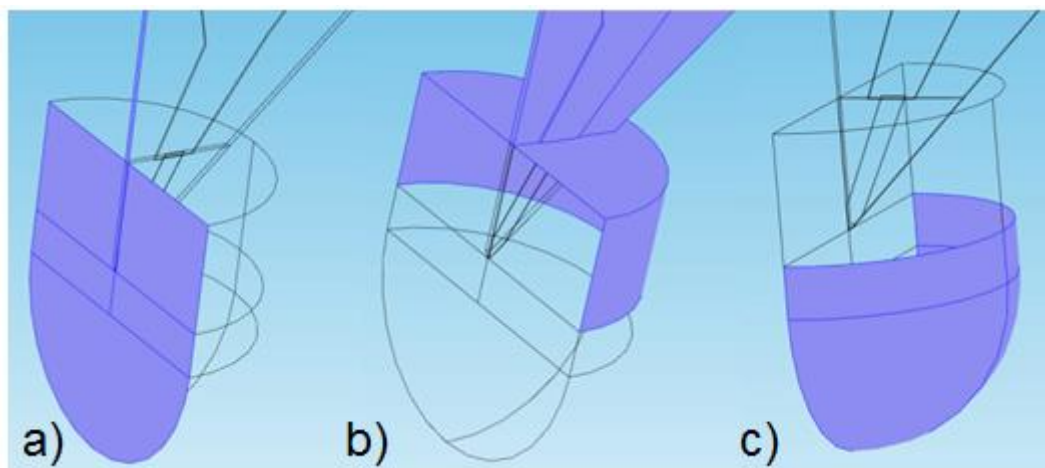


Rysunek 8 przedstawia siatkę elementów skończonych modelu. Siatkę tworzą elementy w kształcie ostrosłupów trójkątnych. Jest ona zagęszczona w obszarze kontaktu sondy z próbką oraz na elementach aktywnych sondy i rzadsza w obszarze poza kontaktem. Takie rozwiązanie pozwala na bardziej precyzyjne symulowanie zjawisk w obszarze kontaktu z próbką oraz na optymalne skrócenie czasu obliczeń. Rozmiary elementów skończonych zawierają się w przedziale od 10 nm do kilku  $\mu\text{m}$ .

Symulacje zjawisk transportu ciepła w rozpatrywanym układzie wymagają zdefiniowania warunków początkowych oraz brzegowych. Na rysunku 9 przedstawiono grupy powierzchni występujących w modelu, na których zdefiniowano warunki brzegowe:

- brak wymiany ciepła oraz zerowy potencjał elektryczny w płaszczyźnie symetrii układu - rysunek 9(a),
- wymiana ciepła przez konwekcję na wybranych granicach zewnętrznych – rysunek 9(b),
- ustalona temperatura na zewnętrznych powierzchniach próbki – rysunek 9(c),
- ciągłość temperatury i strumieni ciepła na wszystkich granicach wewnętrznych.

Temperatura początkowa układu wynosiła 293,15 K.



Rysunek 9. Powierzchnie w modelu układu sonda – próbka, dla których zdefiniowane są warunki brzegowe i początkowe.

Do symulacji zjawisk zachodzących w rozpatrywanym układzie wykorzystano moduł cieplny oraz elektryczny programu Comsol Multiphysics. Symulacje zjawisk elektryczno - cieplnych oparte są na klasycznych równaniach transportu ciepła i energii. Wykorzystywane są prawa: Fouriera-Kirchhoffa, Ohma oraz Joule’a-Lenza.

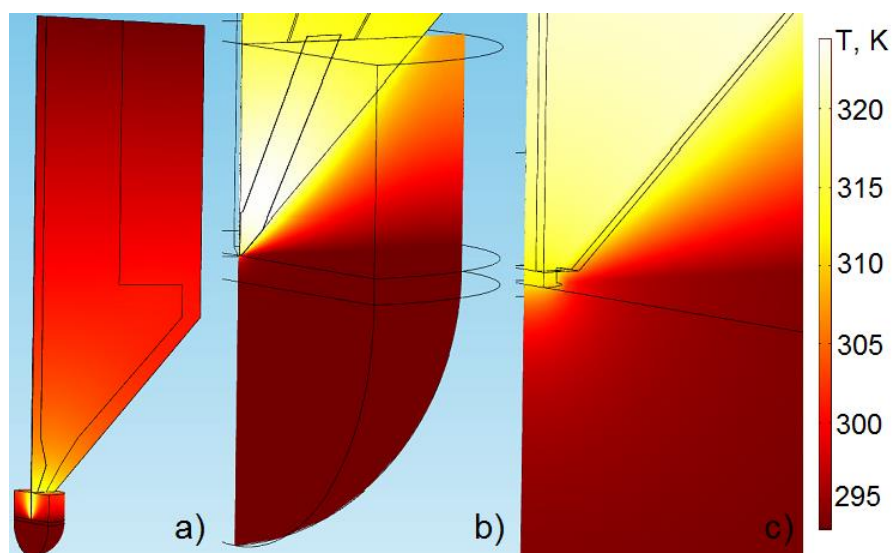
Opracowany model umożliwia zarówno analizę jakościową, jak i ilościową zjawisk zachodzących w układzie sonda - próbka. Możliwe jest obliczenie rozkładu temperatury, źródeł ciepła oraz strumieni ciepła. Opracowany model umożliwia również wyznaczenie wartości spadku napięcia na sondzie, zasilanej prądem stałym i będącej w kontakcie cieplnym z wybranym materiałem. Spadek napięcia na sondzie może być wyznaczany w funkcji zmiennych parametrów symulacji.

Parametry symulacji mogą być związane z:

- rozmiarem i właściwościami cieplnymi próbki – parametrami są wtedy przewodność cieplna i grubość cienkiej warstwy oraz przewodność cieplna podłoża,
- właściwościami cieplnymi elementów składowych sondy – parametrem jest wtedy przewodność cieplna podstawy sondy,
- zasilaniem sondy - parametrem jest wtedy wartość natężenia prądu płynącego przez sondę.

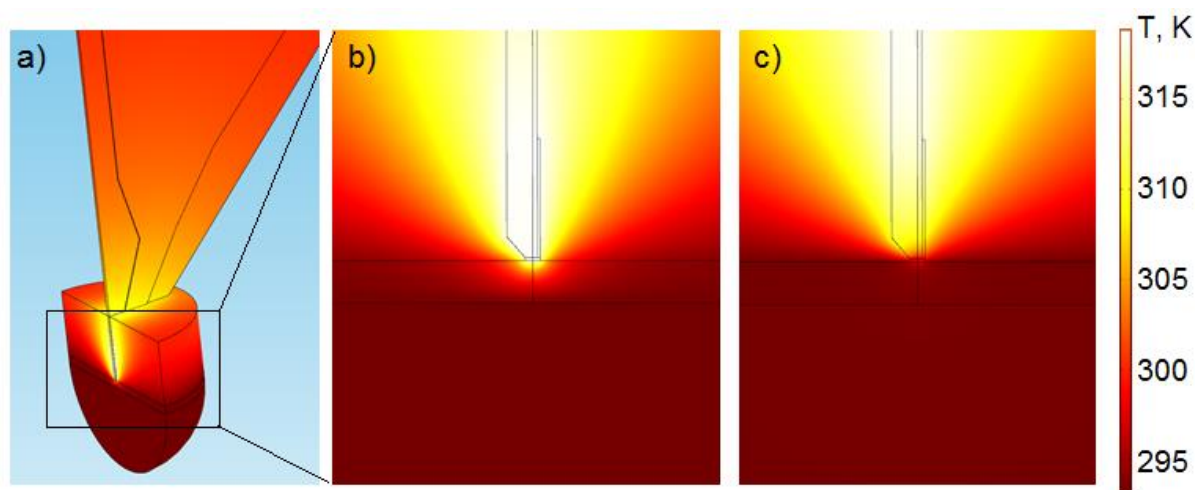
### 5.3. Analiza jakościowa zjawisk cieplnych w układzie sonda NThP - próbka

Przykładowe pola temperatury obliczone za pomocą opracowanego modelu pokazano na rysunku 10. Obliczenia przeprowadzono dla sondy grzanej prądem o natężeniu 1,5 mA. Widać, że najwyższą temperaturę osiąga obszar sąsiadujący z paskiem oporowym. Zaburzenie pola temperatury wnika do próbki, jednak zauważalne zmiany temperatury obserwowane są tylko w bezpośrednim sąsiedztwie kontaktu. Wynika z tego, że głębokość sondowania próbki w aktywnych pomiarach cieplnych jest w znacznym stopniu określona średnicą kontaktu sonda – próbka.



Rysunek 10. (a) Przykładowy rozkład temperatury w układzie sonda pomiarowa – próbka. Obliczenia wykonano dla prądu sondy równego 1,5 mA. (b) Rozkład temperatury w płaszczyźnie  $x = 0$  (górna płaszczyzna podłoża sondy). (c) Powiększony obszar w sąsiedztwie kontaktu sonda - próbka.

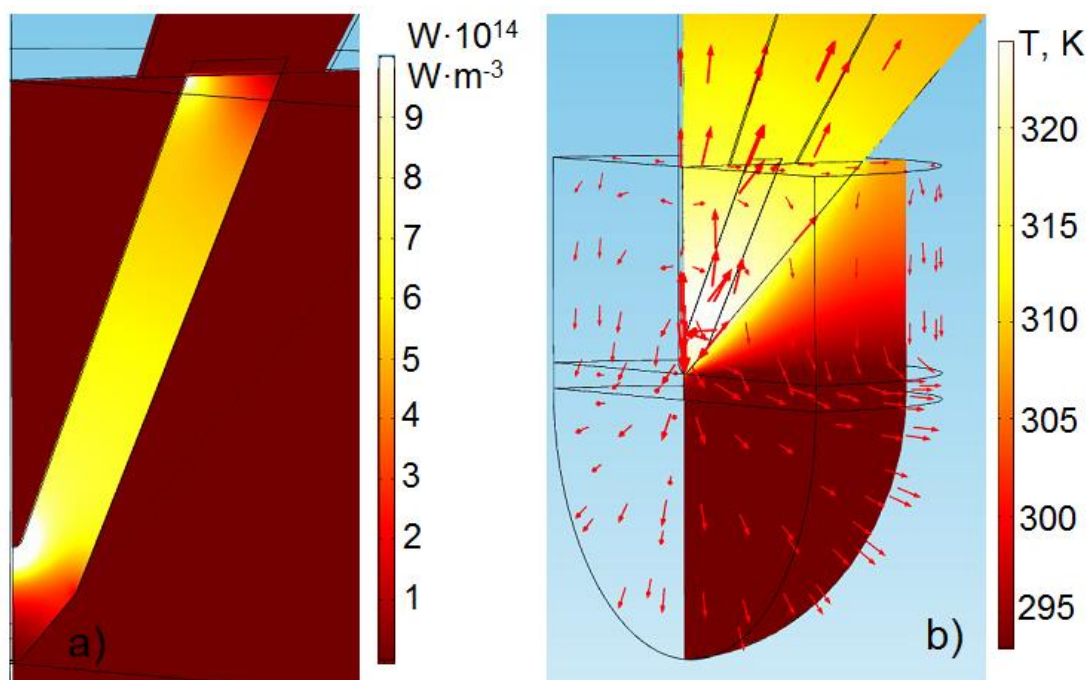
Na rysunku 11 przedstawiono rozkłady temperatury w układzie sonda – próbka dla sondy w kontakcie z próbką o przewodności  $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz  $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Porównując oba rozkłady temperatury można zauważyć, że w przypadku próbki o niższej wartości przewodności cieplnej, efektywność odprowadzania ciepła od sondy do próbki jest mniejsza, co skutkuje wyższą temperaturą sondy w pobliżu obszaru kontaktu. Dla próbki gorzej przewodzącej można również zauważyć, że głębokość wnikania zaburzenia pola temperatury w obszar próbki jest większa w porównaniu do próbki lepiej przewodzącej.



Rysunek 11. (a) Rozkład temperatury w układzie sonda pomiarowa – próbka oraz powiększenia obszaru w pobliżu kontaktu sondy z próbką o przewodności (b)  $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz (c)  $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Obliczenia wykonano dla prądu sondy równego 1 mA.

Na rysunku 12 pokazano dodatkowo rozkład źródeł ciepła w pasku oporowym oraz związany z nim rozptył strumieni ciepła w układzie. Z rysunku wynika, że z obszaru ogrzewanego ciepło jest odprowadzane głównie wzdłuż sondy, w czym znaczny udział mają naniesione na podłoże sondy warstwy złota.

Przedstawione przykłady pokazują, że opracowany model daje realistyczny obraz zjawisk zachodzących w układzie sonda pomiarowa – próbka. W dalszej części pracy zamieszczono wyniki analiz przeprowadzonych w oparciu o opisany model.

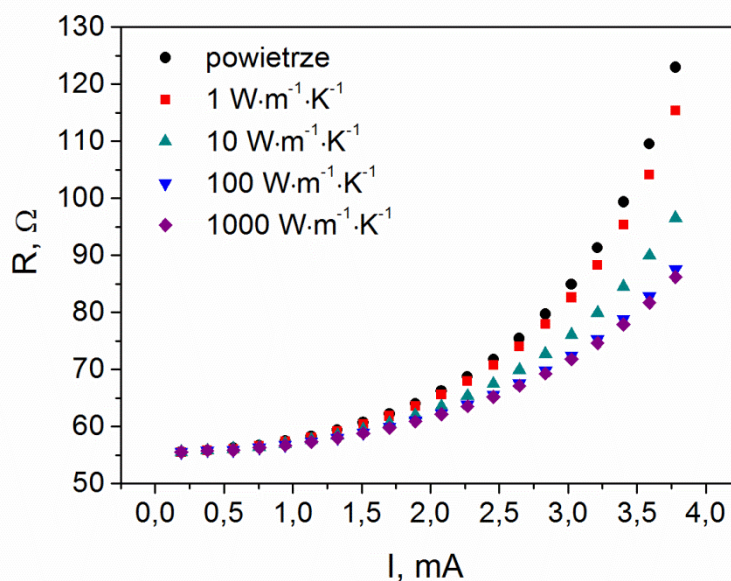


Rysunek 12. (a) Rozkład źródeł ciepła w pasku oporowym i (b) związany z nimi rozptył strumieni ciepła.



#### 5.4. Analiza ilościowa. Symulacje pomiarów cienkich warstw

Analizy numeryczne ilościowe rozpoczęto od wyznaczenia charakterystyk sondy zasilanej prądem stałym. Na rysunku 13 przedstawiono wyniki symulacji zmian oporu sondy w funkcji prądu sondy w powietrzu i w kontakcie z materiałami o różnej przewodności cieplnej. Natężenie prądu sondy zmieniano w zakresie od 0,1 do 4,0 mA. Jest to zakres znacznie przewyższający zalecane wartości natężenia. Dla komercyjnie dostępnych nanosond cieplnych prąd ten nie powinien przekraczać wartości 2,2 mA, jednak już przy natężeniu powyżej 1,8 mA obserwowane są efekty starzeniowe. Dlatego optymalna wartość natężenia prądu sondy powinna wynosić 1,5 mA – 1,7 mA. Analiza krzywych przedstawionych na rysunku 13 pozwala stwierdzić, że w zakresie dopuszczalnych wartości natężenia prądu wpływ właściwości cieplnych próbki na sygnał mierzony jest niewielki i nie przekracza kilku procent. Można również zauważyć, że różnice pomiędzy sygnałami sondy są znacznie większe dla materiałów o przewodnościach w zakresie od  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  do  $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , zatem że czułość sondy będzie zmieniać się w zakresie mierzonych wartości przewodności cieplnej.

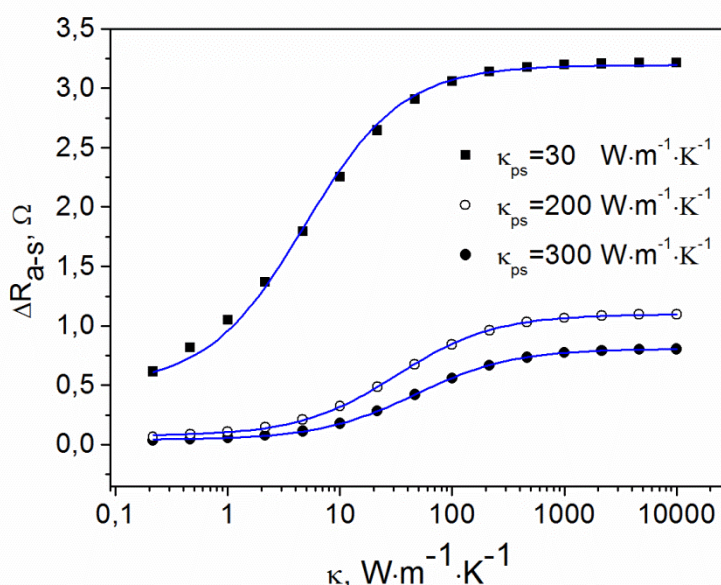


Rysunek 13. Wyniki symulacji zmian oporu w funkcji prądu sondy obliczone dla sondy w powietrzu i w kontakcie z materiałami o różnej przewodności cieplnej.

Przedstawione na rysunku 13 wartości oporu sondy otrzymane na podstawie przeprowadzonych symulacji są niższe niż wartości oporu rzeczywistych sond. Należy jednak pamiętać, że modelowano jedynie połowę sondy oraz że model nie zawierał oporników NiCr o łącznym oporze około  $200 \Omega$ . Dodając tę wartość do dwukrotności oporu sondy, przez którą płynie prąd o bardzo małym natężeniu, otrzymuje się wartość  $310 \Omega$ , co odpowiada wartości oporu sondy rzeczywistej.

Na czułość sondy wpływ mają również materiały, z jakich została ona wykonana. Kolejnym rozważanym zagadnieniem był wpływ przewodności cieplnej podłoża sondy na czułość pomiaru. Na rysunku 14 przedstawiono różnice między oporem sondy w powietrzu

i w kontakcie z próbką  $\Delta R_{a-s}$  obliczone dla sondy w kontakcie z materiałami o różnych wartościach przewodności cieplnej. Symulacje przeprowadzono dla wartości przewodności cieplnej próbek od 0,2 do 10 000  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  i trzech różnych wartości przewodności cieplnej materiału podłoża sondy:  $\kappa_{ps} = 30, 200$  oraz  $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Wartość prądu sondy wynosiła 2 mA. Na podstawie rysunku można sformułować kilka ważnych wniosków. Zgodnie z przewidywaniami sformułowanymi na podstawie analizy rysunku 13, wpływ właściwości cieplnych na sygnał sondy zmienia się w zakresie analizowanych wartości przewodności. Nachylenie krzywych, będące miarą czułości sondy na właściwości cieplne, jest największe w centralnej części analizowanego zakresu  $\kappa$ . Dla materiałów o bardzo niskich i bardzo wysokich wartościach przewodności czułość jest niewielka. Obszar największej czułości przesuwają się w kierunku niższych wartości przewodności cieplnych wraz ze zmniejszaniem się przewodności cieplnej podłoża sondy.



Rysunek 14. Różnice między oporem sondy w powietrzu i w kontakcie z próbką w funkcji przewodności cieplnej próbki. Obliczenia przeprowadzono dla różnych przewodności cieplnej podłoża sondy:  $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (■)  $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (○) i  $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (●). Linia ciągłą oznaczono dopasowane krzywe teoretyczne.

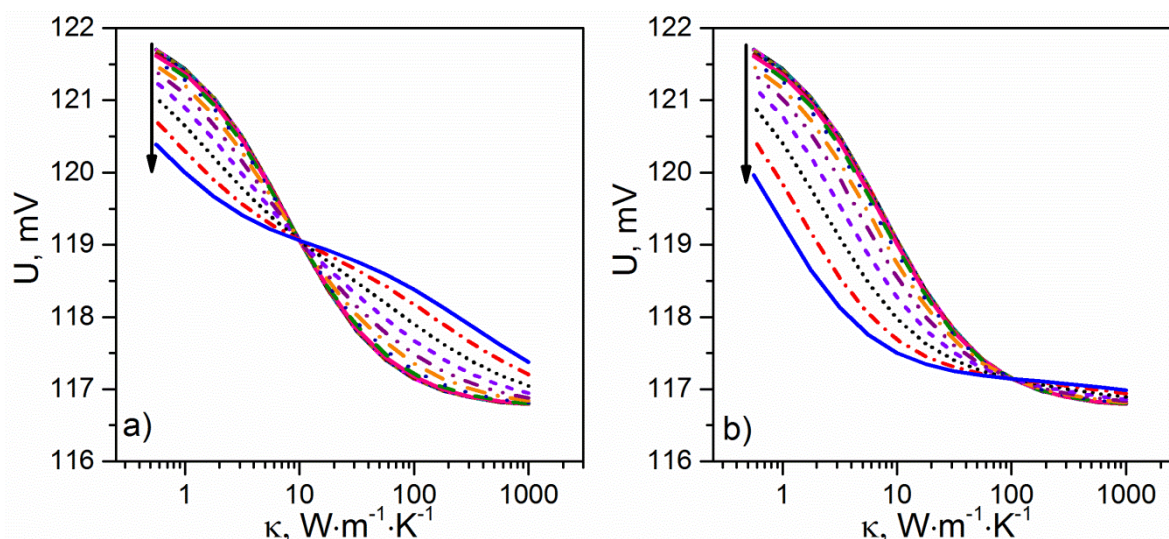
Jednocześnie czułość sondy na zmiany przewodności cieplnej próbki rośnie wraz ze zmniejszaniem się przewodności cieplnej jej podłoża. Do wyników symulacji numerycznych z dobrym rezultatem dopasowano krzywe teoretyczne. Dokładna postać krzywej teoretycznej wraz z wyprowadzeniem została przedstawiona w części pracy poświęconej wynikom eksperymentalnym (rozdział 7, równanie 7.7).

Przewodność cieplna azotku krzemu wynosi około  $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , zatem czułość, jakiej można spodziewać się w badaniach eksperymentalnych, z wykorzystaniem nanosond cieplnych o podstawie wykonanej z tego materiału, odpowiada krzywej (■) z rysunku 14. Zakres największej czułości odpowiada w tym przypadku materiałom o przewodnościach z zakresu od kilku dziesiątych do około  $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Kolejnym problemem rozpatrywanym w ramach analizy numerycznej jest pomiar przewodności cieplnej cienkich warstw. W przypadku materiałów objętościowych oraz warstw o dużej grubości, przewodność cieplna w pomiarach SThM jest zazwyczaj

wyznaczana w oparciu o krzywe kalibracyjne, konstruowane na podstawie pomiarów wykonanych dla próbek wzorcowych, o znanych wartościach przewodności cieplnej. Przykłady takich pomiarów znaleźć można w pracach [68, 88, 104]. W przypadku pomiarów prowadzonych dla cienkich warstw takie podejście nie jest właściwe, ze względu na wpływ podłoża na mierzony sygnał. W przypadku cienkich warstw sygnał SThM związany jest z dwoma przewodnościami – podłoża oraz warstwy, a także z grubością warstwy. Zwłaszcza w przypadku bardzo cienkich warstw osadzonych na dobrze przewodzącym podłożu nieuwzględnienie wpływu podłoża może prowadzić do systematycznego błędu pomiaru. Problem ten łączy się z określeniem rozdzielczości przestrzennej pomiarów wykonywanych przy użyciu sond cieplnych. Uzasadnione jest założenie, że wpływ podłoża powinien być uwzględniany dla warstw o grubościach mniejszych lub porównywalnych z głębokością sondowania próbki. Głębokość sondowania sond cieplnych szacowana jest na kilkukrotną wartość średnicy kontaktu z próbką [105], która w przypadku nanosond cieplnych wynosi około 100 nm. Powstaje zatem pytanie, jak podłoże, na którym znajduje się warstwa, wpływa na wynik pomiaru i kiedy wpływ ten można pominąć? W celu opracowania procedury korekcyjnej, pozwalającej na uwzględnienie wpływu podłoża na mierzony sygnał wykonano serię symulacji numerycznych dla próbek warstwowych. Badano w nich zależność sygnału sondy (spadku napięcia na sondzie) od przewodności cieplnej  $\kappa$  i grubości  $d$  warstwy. Parametrami zmiennymi symulacji była przewodność cieplna podłoża i warstwy oraz jej grubość. Wykonano symulacje dla podłoża dobrze przewodzącego ( $\kappa_p = 100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) oraz źle przewodzącego ( $\kappa_p = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). W każdym wypadku grubość warstwy zmieniano w zakresie od 10 nm do 100  $\mu\text{m}$ , a jej przewodność cieplną w zakresie od  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  do  $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Wartość natężenia prądu płynącego przez sondę wynosiła 1,5 mA.

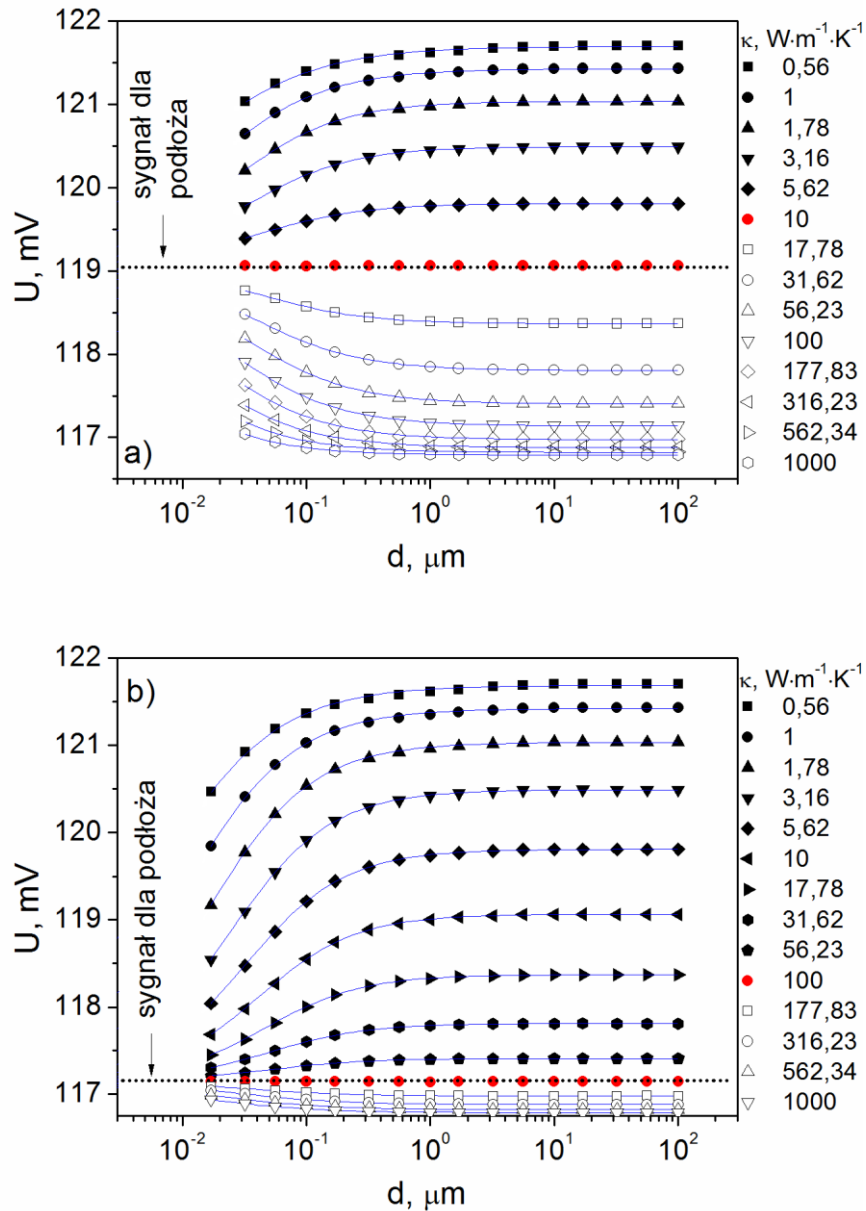
Rysunek 15 przedstawia zmiany napięcia na sondzie w funkcji przewodności cieplnej cienkiej warstwy dla podłoża o przewodności 10  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz 100  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Strzałką oznaczono kierunek zmniejszania się grubości warstwy.



Rysunek 15. Zmiany napięcia na sondzie w funkcji przewodności cieplnej cienkiej warstwy dla podłoża o przewodności (a) 10  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz (b) 100  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Strzałka wskazuje kierunek zmniejszania się grubości warstwy od 100  $\mu\text{m}$  do 10 nm.

W obu przypadkach krzywe przecinają się w punkcie, w którym wartości przewodności cieplnej warstwy i podłoża są sobie równe. Te same dane przedstawiono w postaci zależności

sygnału sondy od grubości cienkiej warstwy (Rysunek 16). W obu przypadkach sygnał zależy zarówno od grubości, jak i przewodności cieplnej warstwy. Z wykresów wynika, że graniczna grubość warstwy, powyżej której wpływ podłoża na wynik pomiaru jest zanedbywalny, zależy od przewodności cieplnej samej warstwy. Wraz ze spadkiem grubości warstwy, sygnał sondy zbliża się do wartości granicznej, odpowiadającej przewodności cieplnej podłoża. Podobną zależność sygnału zaobserwowano w pracy [106].



Rysunek 16. Zmiany napięcia na sondzie w funkcji grubości warstwy. Wyniki symulacji numerycznych (punkty) oraz dopasowania krzywych teoretycznych (linie) dla podłoża o przewodności (a)  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz (b)  $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

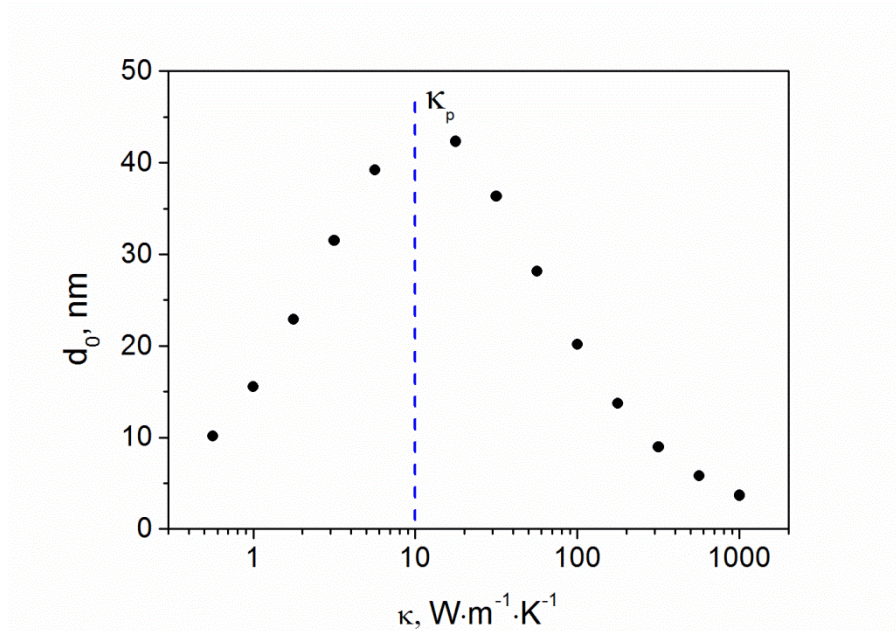


Zmiany spadku napięcia na sondzie w funkcji grubości cienkiej warstwy mogą być opisane za pomocą wyrażenia:

$$U(d) = U_{obj} + \frac{U_p - U_{obj}}{1 + \frac{d}{d_0}}, \quad (5.1)$$

gdzie  $U_{obj}$  i  $U_p$  są wartościami sygnału sondy dla materiałów objętościowych o przewodnościach równych, odpowiednio, przewodności cienkiej warstwy oraz podłoża. Parametr  $d_0$  odpowiada grubości warstwy, dla której spełniony jest warunek  $U = (U_p + U_{obj})/2$ . Dopasowanie krzywych opisanych równaniem (5.1) do wyników symulacji przedstawiono w postaci linii ciągłych na wykresach przedstawionych na rysunku 16.

Rysunek 17 przedstawia zależność parametru  $d_0$  od przewodności cieplnej warstwy dla przypadku źle przewodzącego materiału podłoża.

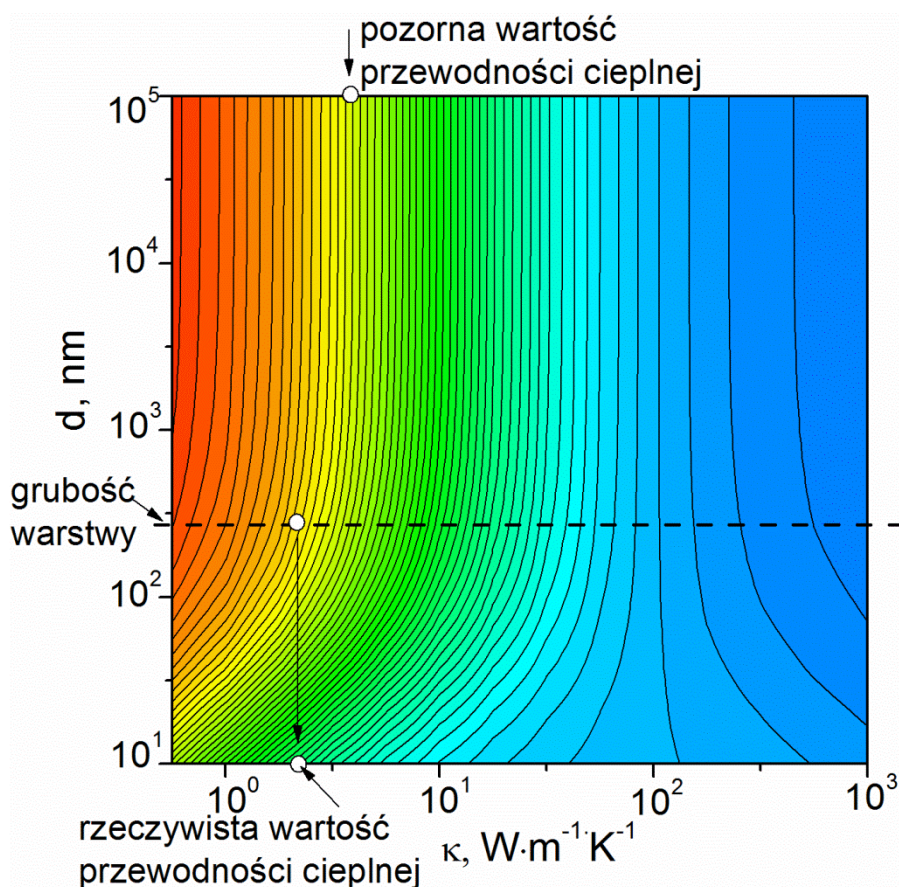


Rysunek 17. Zależność parametru  $d_0$  od przewodności cieplnej cienkiej warstwy. Dane dla przewodności podłoża  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Z rysunku wynika, że wartość tego parametru dąży do nieskończoności gdy  $\kappa \rightarrow \kappa_p$  oraz jest mniejsza niż 10 nm dla  $\kappa \gg \kappa_p$  i  $\kappa \ll \kappa_p$ . Parametr  $d_0$  może stanowić kryterium, według którego warstwę można traktować jako materiał objętościowy. Gdy spełniony jest warunek  $d > 10 d_0$ , różnica pomiędzy wartościami  $U(d) - U_p$  oraz  $U_{obj} - U_p$  jest mniejsza niż 10%. Zatem warstwy o grubościach większych niż  $10 d_0$  mogą być traktowane jako materiały objętościowe, a wpływ podłoża może być zaniedbany.

Głównym celem analizy numerycznej eksperymentów SThM dla cienkich warstw było opracowanie procedury korekcyjnej, pozwalającej na wyznaczenie rzeczywistej wartości przewodności cieplnej cienkiej warstwy, w której uwzględnia się wpływ podłoża na mierzony sygnał. Rzeczywista wartość przewodności jest wyznaczana na podstawie wartości pozornej, otrzymanej bezpośrednio z pomiaru, po zastosowaniu procedury korekcyjnej. Procedura korekcyjna została opracowana w oparciu o krzywe uzyskane na podstawie wyników symulacji numerycznych. Krzywe skonstruowano na podstawie zależności sygnału SThM od

grubości cienkiej warstwy i jej przewodności, dla danej wartości przewodności podłoża. Rysunek 18 przedstawia krzywe korekcyjne dla przypadku dobrze przewodzącego podłoża. Na rysunku przedstawiono schematycznie ideę procedury korekcyjnej.



Rysunek 18. Wykres konturowy zależności napięcia na sondzie w funkcji grubości i przewodności cieplnej cienkiej warstwy osadzonej na podłożu o przewodności  $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  oraz sposób wyznaczania rzeczywistej wartości przewodności cieplnej cienkiej warstwy na podstawie wartości pozornej, otrzymanej bezpośrednio z eksperymentu.

Wartość pozorna przewodności cieplnej cienkiej warstwy wyznaczana jest na podstawie danych eksperymentalnych, w oparciu o krzywe kalibracyjne skonstruowane na podstawie pomiarów wykonanych dla materiałów wzorcowych, o znanych wartościach przewodności. Przewodność rzeczywista wyznaczana jest w oparciu o schemat przedstawiony na rysunku 18. Rozpoczynając od punktu odpowiadającego wartości przewodności pozornej, idąc wzdłuż krzywej, w kierunku malejących wartości grubości warstwy, rzeczywista wartość przewodności odczytywana jest w punkcie przecięcia się krzywej z prostą wystawioną w punkcie odpowiadającym grubości mierzonej warstwy. Przedstawiona procedura korekcyjna została wykorzystana do wyznaczenia przewodności cieplnej cienkich warstw tytanianu baru oraz tlenku krzemu. Wyniki zostały przedstawione w części eksperymentalnej pracy.

## **5.5. Wnioski**

Przedstawiony w tej części pracy model, stworzony w oparciu o metodę elementów skończonych, umożliwia modelowanie i kompleksową analizę procesów fizycznych zachodzących w układzie sonda – próbka podczas pomiaru. Wykonana w oparciu o model analiza numeryczna pozwoliła na oszacowanie zakresu dynamiki zmian sygnału SThM oraz określenie zakresu największej czułości na właściwości cieplne. Szczególną uwagę poświęcono analizie numerycznej pomiarów cienkich warstw, w której badano wpływ grubości oraz właściwości cieplnych układu warstwa - podłoże na mierzony sygnał. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie procedury korekcyjnej, która daje możliwość wyodrębnienia wpływu właściwości cieplnych podłoża na mierzony sygnał oraz wyznaczenia rzeczywistej wartości przewodności cieplnej cienkiej warstwy.

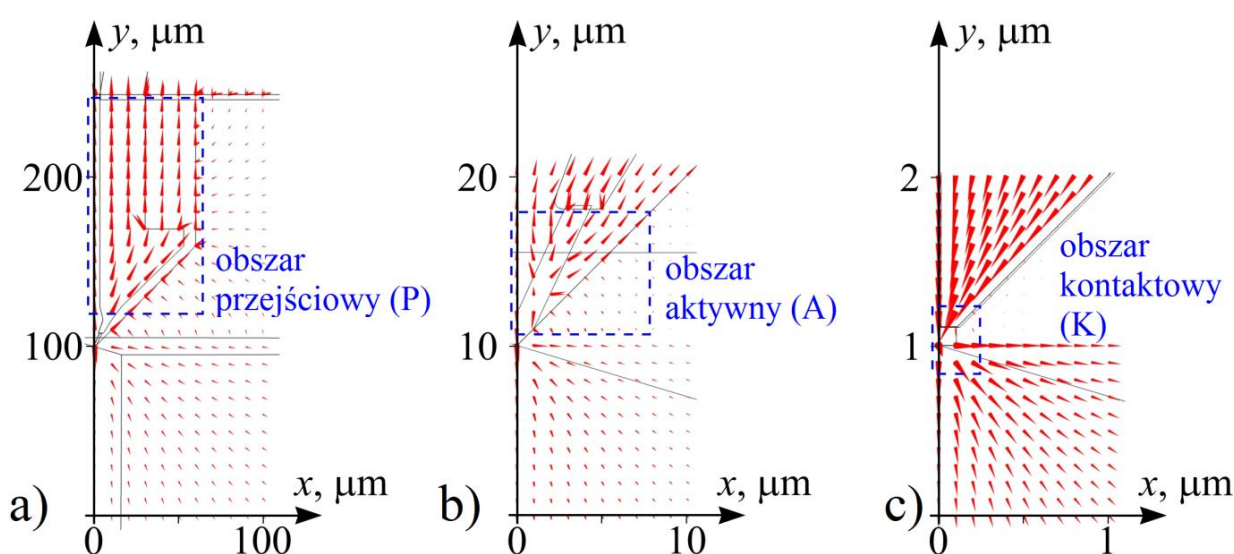
Szczegółowa analiza rozptyłu strumienia ciepła w układzie sonda – próbka wykonana na bazie przedstawionego modelu stanowiła podstawę dla modelu analitycznego opartego o analogie elektryczno – cieplne, przedstawionego w rozdziale szóstym niniejszej pracy.

## 6. Model cieplny układu sonda – próbka

Planowanie eksperymentów z wykorzystaniem nanosond cieplnych oraz właściwa interpretacja danych doświadczalnych wymaga opracowania modelu wymiany ciepła w układzie sonda – próbka oraz korelacji sygnału cieplnego sondy z właściwościami cieplnymi badanego materiału. Rozwiązanie analityczne problemu bazujące na równaniu Fouriera-Kirchhoffa nie zostało jak dotąd przedstawione. Skomplikowana geometria sond NThP powoduje, że stworzenie modelu teoretycznego i opis analityczny układu sonda cieplna – próbka, które pozwalałyby na poprawną interpretację wyników pomiarów jest trudne. Dlatego zdecydowano się na opracowanie modelu opartego o analogie cieplno – elektryczne, w którym do opisu układu sonda - próbka wykorzystano podobieństwo pomiędzy mechanizmami transportu ciepła i transportu ładunku w złożonych układach elektrycznych. Jest on oparty na analizie różnych kanałów wymiany ciepła pomiędzy ogrzewaną elektrycznie sondą, próbką i otoczeniem. Przedstawiono również, wyznaczoną w oparciu o model, postać cieplnej funkcji przejścia dla nanosondy cieplnej. Poprawność modelu została zweryfikowana w oparciu o wyniki eksperymentalne oraz wyniki symulacji numerycznych. Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale zostały opublikowane w pracy [107].

### 6.1. Analiza rozkładu strumieni ciepła w układzie sonda NThP - próbka

Tworzenie modelu wymiany ciepła w układzie sonda - próbka poprzedziła analiza jakościowa rozkładu źródeł ciepła i strumieni ciepła w tym układzie. Na rysunku 12 (Rozdział 5) przedstawiono obliczony na podstawie symulacji numerycznych rozkład źródeł ciepła, powstały na skutek przepływu prądu przez elementy oporowe sondy. Źródła ciepła znajdują się głównie w pasku oporowym. Powodują one rozptył strumieni ciepła od obszarów grzanych do otoczenia, co przedstawiono na rysunku 19.



Rysunek 19. Strumienie ciepła (a) w układzie sonda – próbka, (b) powiększenie w obszarze paska oporowego, (c) powiększenie w obszarze kontaktu sondy z próbką oraz związane z nimi obszary: przejściowy (P), aktywny (A) i kontaktowy (K).



Analiza orientacji i wielkości strzałek obrazujących strumienie ciepła na rysunku 19 pozwala na wyróżnienie trzech kanałów odprowadzania ciepła z obszarów grzanych sondy. Główny strumień ciepła skierowany jest wzdłuż osi sondy, zgodnie z kierunkiem osi Y. Kolejny związany jest z transportem ciepła do próbki przez obszar kontaktu. Trzeci związany jest z odprowadzaniem ciepła do otaczającego układ powietrza. Analiza strumieni ciepła przedstawionych na rysunku pozwala stwierdzić, że wymiana ciepła pomiędzy sondą a próbką odbywa się głównie poprzez obszar kontaktu. Wkład mechanizmu związanego z transportem ciepła poprzez otaczającą sondę powietrze jest pomijalny, co jest widoczne na rysunku 19(c). W odniesieniu do powyższych wniosków, w układzie sonda - próbka wyróżniono trzy charakterystyczne obszary związane z wymianą i transportem ciepła:

- obszar kontaktowy (K), obejmujący bezpośrednie sąsiedztwo kontaktu sondy z próbką,
- obszar aktywny (A), związany z paskiem oporowym, w którym zlokalizowane są źródła ciepła,
- obszar przejściowy (P) pomiędzy obszarem aktywnym a podstawą sondy.

Obszary te zaznaczono liniami przerywanymi na rysunku 19. Wymienione obszary są odpowiedzialne za różne zjawiska związane z transportem ciepła, różnią się także rozmiarami charakterystycznymi.

## **6.2. Model nanosondy cieplnej wykorzystujący analogie elektryczno - cieplne**

Wykorzystanie analogii elektryczno – cieplnych do wyznaczania temperatury i strumieni ciepła w złożonych układach przedstawiono w pracy [70]. Każdy z obszarów przedstawionych na rysunku 19, zależnie od charakteru zachodzących w nich zjawisk cieplnych, może być zamodelowany przez układ odpowiednio połączonych elementów elektrycznych (oporników i kondensatorów). Modelują one, odpowiednio, opory i pojemności cieplne w układzie.

Rozmiar charakterystyczny obszaru kontaktowego (K) jest rzędu 100 nm, co odpowiada rozmiarowi średnicy kontaktu sondy z próbką. Obszar ten odpowiada za transport ciepła z sondy do próbki, stąd ma on zasadnicze znaczenie dla możliwości wykorzystania sondy cieplnej do pomiarów ilościowych. Przepływ ciepła z sondy do próbki jest ograniczony przez opór cieplny materiału sondy, opór kontaktowy na granicy sonda – próbka oraz opór materiału próbki w okolicy kontaktu. Obszar kontaktowy może być zatem zamodelowany elektrycznie za pomocą trzech szeregowo połączonych oporników:  $R_{k1}$ ,  $R_{k2}$  i  $R_{k3}$ . Oporniki  $R_{k1}$  oraz  $R_{k3}$  są związane z oporami cieplnymi sondy oraz próbki. Odpowiadają one tzw. oporowi ograniczenia. W przypadku kołowego obszaru kontaktu o promieniu  $r$ , opór ograniczenia jest określony wzorem [108]:

$$R_{ogr} = \frac{1}{4\pi\kappa r}, \quad (6.1)$$

gdzie  $\kappa$  jest przewodnością cieplną próbki. Opornik  $R_{k2}$  odpowiada oporowi cieplnemu kontaktu sondy z próbką. Z uwagi na niewielkie rozmiary obszaru kontaktowego, jego pojemność cieplną można zaniedbać.

Rozmiar charakterystyczny obszaru aktywnego (A) wynosi około 10  $\mu\text{m}$ . Znajdują się w nim źródła ciepła związane z wydzielanym w pasku oporowym ciepłem Joule’a-Lenza, które modeluje źródło prądowe, dające prąd o natężeniu  $J_Q$ . W rozpatrywanym obszarze należy także uwzględnić straty ciepła do otoczenia w wyniku konwekcji, modelowane przez opornik  $R_a$ . Obszar aktywny ma skończoną pojemność cieplną, czemu odpowiada kondensator  $C_a$ .

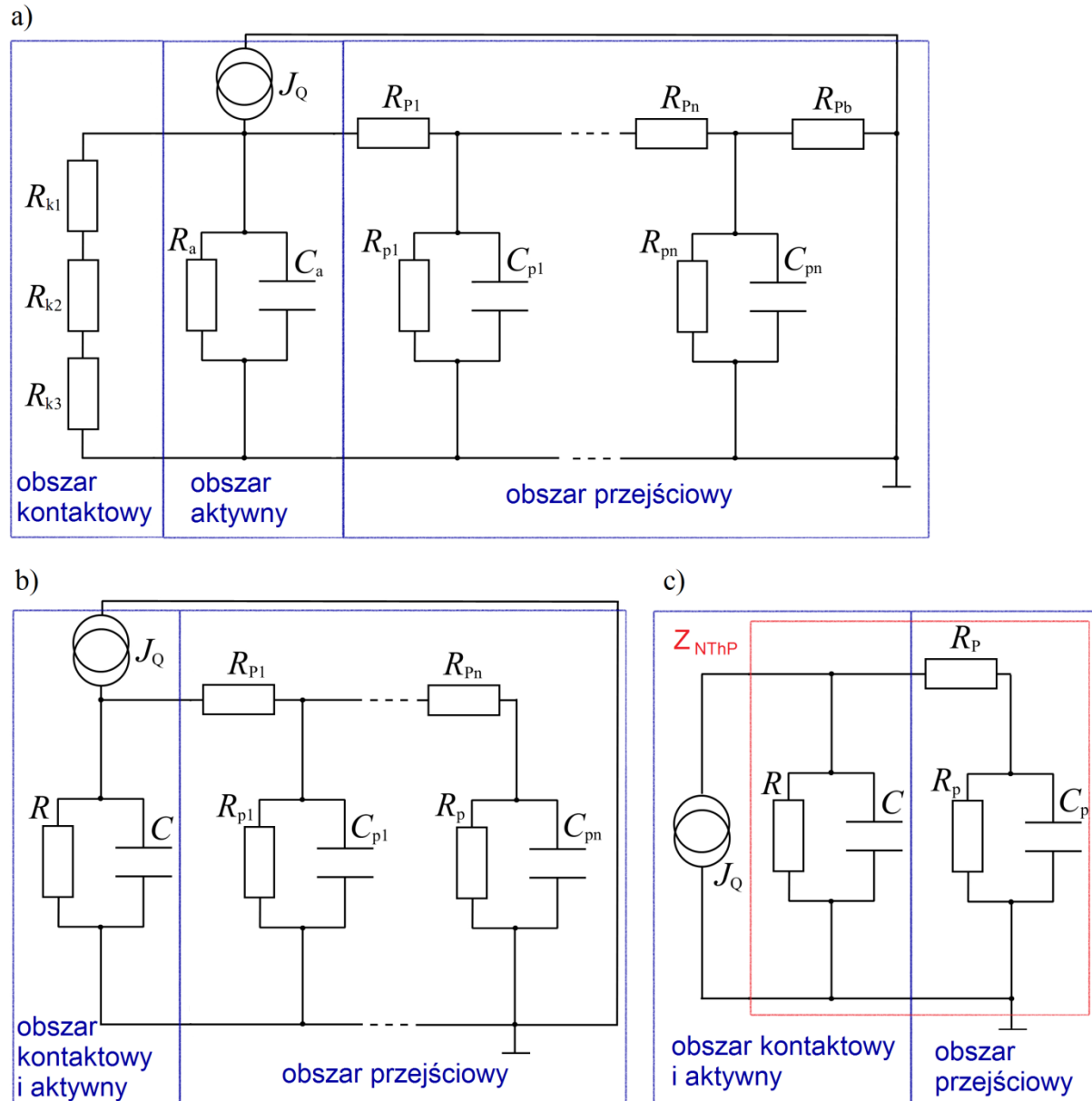
Obszar przejściowy (P) łączy obszar aktywny sondy z jej podstawą. Jego rozmiar charakterystyczny wynosi około 100  $\mu\text{m}$ . Duża objętość i dobra przewodność materiału podstawy sondy powodują, że może być ona traktowana jako element o stałej temperaturze. Obszar przejściowy ma złożony kształt i skomplikowaną geometrię, zatem powinien być on modelowany przez element o stałych rozłożonych. Obszar ten modelowany jest przez szereg czwórników, złożonych z oporów cieplnych  $R_{pi}$ ,  $R_{pi}$  i pojemności cieplnych  $C_{pi}$ . Opór  $R_{pi}$  łączy każdy z czwórników z elementem poprzedzającym – umożliwiając przepływ ciepła pomiędzy nimi. Opór  $R_{pi}$  i kondensator  $C_{pi}$  tworzą połączony równolegle z oporem  $R_{pi}$  element RC, modelujący, odpowiednio, straty ciepła do otoczenia oraz skończoną pojemność cieplną. Szereg czwórników tworzy linię długą, zakończoną oporem  $R_{pb}$ , łączącym obszar przejściowy z podstawą sondy, która ze względu na dużą objętość i wysoką wartość przewodności cieplnej, może być traktowana jako zbiornik ciepła.

Układ odpowiadający powyższemu opisowi przedstawiono na rysunku 20(a). Wprowadzając opory zastępcze:

$$R = \frac{R_a(R_{k1}+R_{k2}+R_{k3})}{R_a+R_{k1}+R_{k2}+R_{k3}}, \quad (6.2)$$

$$R_p = \frac{R_{pn}R_{pb}}{R_{pn}+R_{pb}}, \quad (6.3)$$

oraz zamieniając oznaczenie  $C_a=C$ , układ upraszcza się do postaci przedstawionej na rysunku 20(b), w której połączono obszar kontaktowy z obszarem aktywnym. Źródło prądowe  $J_Q$  generuje strumienie ciepła w układzie, a napięcie na jego wyjściu odpowiada temperaturze mierzonej. Na rysunku 20(c) przedstawiono najprostszy wariant układu, składający się z dwóch czwórników. Jeden czwórnik związany jest z obszarem kontaktowym i aktywnym, drugi z obszarem przejściowym. Na podstawie analogii w opisie procesów cieplnych zachodzących w przedstawionym układzie, do procesów elektrycznych, obliczając impedancję części układu oznaczonego czerwoną ramką na rysunku 20(c), otrzymuje się cieplną funkcję przejścia  $Z_{NThP}$ . Opisuje ona związek pomiędzy średnią zmianą temperatury sondy a dostarczonym ciepłem.



Rysunek 20. (a) Pełen układ elektryczny modelujący zjawiska transportu ciepła w układzie sonda – próbka oraz (b) jego zredukowana wersja. W niebieskich ramkach oznaczono elementy układu odpowiadające poszczególnym obszarom sondy. (c) Układ złożony z dwóch czwórników. W czerwonej ramce oznaczono część układu związanego z nanosondą cieplną, dla której wyznaczono cieplną funkcję przejścia  $Z_{NThP}$ .

### 6.3. Ciepłna funkcja przejścia dla sondy NThP

Układ, w którym sonda pełni zarówno rolę grzejnika oporowego oraz termometru oporowego może być opisywany poprzez ciepłą funkcję przejścia  $Z_{th}$ . W dziedzinie czasu średnia zmiana temperatury sondy jest splotem mocy źródeł ciepła i ciepłej funkcji przejścia. Związek pomiędzy średnią zmianą temperatury sondy  $\theta_{sr}$  a dostarczonym ciepłem  $Q$  można opisać wyrażeniem [109]:

$$\theta_{sr}(t) = Q(t) \otimes Z_{th}. \quad (6.4)$$

gdzie  $\otimes$  oznacza splot. W dziedzinie częstotliwości równanie (6.4) sprowadza się do postaci:

$$\theta_{\omega} = Q_{\omega} Z_{\omega}, \quad (6.5)$$

w której  $\theta_{\omega}, Q_{\omega}, Z_{\omega}$  są transformatami Fouriera wielkości występujących w równaniu (6.4). Wyznaczenie postaci ciepłej funkcji przejścia wymaga rozwiązania problemu wymiany ciepła w analizowanym układzie. Postać ciepłej funkcji przejścia dla sondy Wollastona, wyznaczona na podstawie modelu drutu zawieszonego [65-68] ma postać:

$$Z_{WThP} = \frac{R}{1+j2\omega\tau}, \quad (6.6)$$

gdzie  $\tau = RC$ ,  $R$  jest efektywnym oporem cieplnym dla transportu ciepła od sondy do otoczenia,  $C$  efektywną pojemnością cieplną sondy,  $j = \sqrt{-1}$ . Podwojona wartość częstości związana jest z faktem, że dla sondy pobudzanej prądem o częstości  $\omega$ , oscylacje temperatury związane z wydzielaniem się ciepła Joule'a-Lenza mają częstość  $2\omega$ . W przypadku sond Wollastona ciepła funkcja przejścia opisana równaniem (6.6) pozwala na uzyskanie dobrej zgodności pomiędzy modelem teoretycznym a wynikami pomiarów [69, 71]. Jednak zastosowanie jej do analizy eksperymentów z wykorzystaniem nanosond cieplnych nie daje dobrych rezultatów i powoduje rozbieżności pomiędzy modelem a wynikami pomiarów, co zauważyli autorzy w pracy [74]. Skomplikowana postać geometrii sond NThP powoduje, że ciepła funkcja przejścia ma bardziej złożoną postać. Model zjawisk cieplnych w układzie sonda – próbka, reprezentowany przez układ elektryczny przedstawiony na rysunku 20(c), prowadzi do wyrażenia opisującego ciepłą funkcję przejścia [107]:

$$Z_{NThP} = \frac{1}{\frac{1+j2\omega\tau}{R} + \frac{1}{R_p + \frac{1}{\frac{1+j2\omega\tau_1}{R_p}}}}. \quad (6.7)$$

Wprowadzając oznaczenia:  $B=R/R_p$ ,  $b_1=R_p/R_p$  oraz  $\tau_1=R_p C_p$ , sprowadza się ona do postaci:

$$Z_{NThP} = \frac{R}{1+j2\omega\tau + \frac{B}{1 + \frac{b_1}{1+j2\omega\tau_1}}}. \quad (6.8)$$

Przedstawiona postać ciepłej funkcji przejścia jest związana z czterema niezależnymi parametrami. Parametry  $B$  i  $\tau$  są związane z przewodnością cieplną próbki (równania (6.1) i (6.2)). Parametry  $b_1$  i  $\tau_1$  są powiązane jedynie z budową i właściwościami sondy i nie są zależne od właściwości cieplnych próbki.

## 6.4. Weryfikacja modelu

Poprawność zaproponowanego modelu została zweryfikowana poprzez dopasowanie krzywych teoretycznych, wyznaczonych w oparciu o przedstawiony model, do danych eksperymentalnych oraz do wyników symulacji numerycznych. Eksperymenty przeprowadzono w dziedzinie czasu oraz w dziedzinie częstotliwości, gdzie sonda zasilana była, odpowiednio, prądem stałym oraz zmiennym. We wszystkich eksperymentach wykorzystywano układ pomiarowy A (rysunek 4). W pomiarach w dziedzinie częstotliwości do zasilania układu sondy wykorzystano wewnętrzny generator woltomierza homodynowego. Do pomiaru sygnału sondy w funkcji częstotliwości sygnału zasilającego zastosowano detekcję homodynową. W pomiarach w dziedzinie czasu układ sondy zasilano sygnałem prostokątnym z generatora funkcyjnego. Odpowiedź czasową sondy rejestrowano za pomocą oscyloskopu. W obu eksperymentach amplitudę napięcia zasilającego wybrano tak, by jej wartość skuteczna odpowiadała natężeniu prądu sondy 1,7 mA.

### 6.4.1. Pomiary w dziedzinie częstotliwości

W pomiarach ilościowych właściwości cieplnych za pomocą sond oporowych często stosowana jest metoda  $3\omega$ , w której sonda zasilana jest prądem przemiennym o częstości  $\omega$ , a mierzona jest amplituda i faza trzeciej harmonicznej składowej zmiennej spadku napięcia na sondzie. Sygnał związany z trzecią harmoniczną można opisać wyrażeniem [109]:

$$U_{3\omega} = -\frac{1}{2}\alpha P U_0 Z_{th}(\omega), \quad (6.9)$$

gdzie  $P$  jest średnią mocą wydzielaną na sondzie,  $U_0$  jest napięciem na sondzie odpowiadającym wartości oporu sondy w temperaturze otoczenia,  $\alpha$  jest temperaturowym współczynnikiem oporu sondy. W pracy [107] wprowadzono znormalizowaną, bezwymiarową postać wyrażenia (6.9):

$$U_{3\omega}^n = \frac{2U_{3\omega}}{\alpha P U_0 Z_{th}(0)}, \quad (6.10)$$

gdzie  $Z_{th}(0)$  jest cieplną funkcją przejścia dla sondy w powietrzu dla warunku  $f \rightarrow 0$ . Wzory (6.9) oraz (6.10) pozwalają na obliczenie sygnału trzeciej harmonicznej spadku napięcia na sondzie w funkcji częstotliwości prądu zasilającego. Wprowadzając wyrażenia (6.6) lub (6.8) do wzoru (6.10) otrzymujemy zależności, odpowiednio, dla sondy Wollastona oraz dla nanosondy cieplnej [107]:

$$U_{3\omega, WThP}^n = \frac{\frac{R}{R_a}}{1 + j2\omega\tau}, \quad (6.11)$$

$$U_{3\omega, NThP}^n = \frac{\frac{\frac{1}{B_a} + \frac{1}{1+b_1}}{1 + j2\omega\tau} + \frac{1}{B}}{1 + \frac{b_1}{1 + j2\omega\tau_1}}, \quad (6.12)$$

gdzie indeksy  $a$  odnoszą się do wartości parametrów  $B$  i  $R$  w powietrzu.

Wartości parametrów występujących w równaniach (6.11) i (6.12) można oszacować na podstawie znajomości geometrii rozpatrywanego układu i właściwości cieplnych występujących w nim obiektów lub na drodze dopasowania zależności teoretycznych do danych eksperymentalnych. Szczegółowe, analityczne wyprowadzenie parametrów charakteryzujących geometrię oraz właściwości cieplne nanosondy, a także stałych czasowych oraz częstotliwości charakterystycznych dla obszarów: kontaktowego i aktywnego oraz przejściowego zostało przedstawione w pracy [107]. Oszacowane wartości parametrów przedstawiono w tabeli 2 (kolumna II). W pozostałych kolumnach tabeli 2 przedstawiono wartości parametrów uzyskane na drodze dopasowania krzywych teoretycznych do danych eksperymentalnych lub danych otrzymanych na drodze symulacji numerycznych, przeprowadzonych w dziedzinie częstotliwości i w dziedzinie czasu.

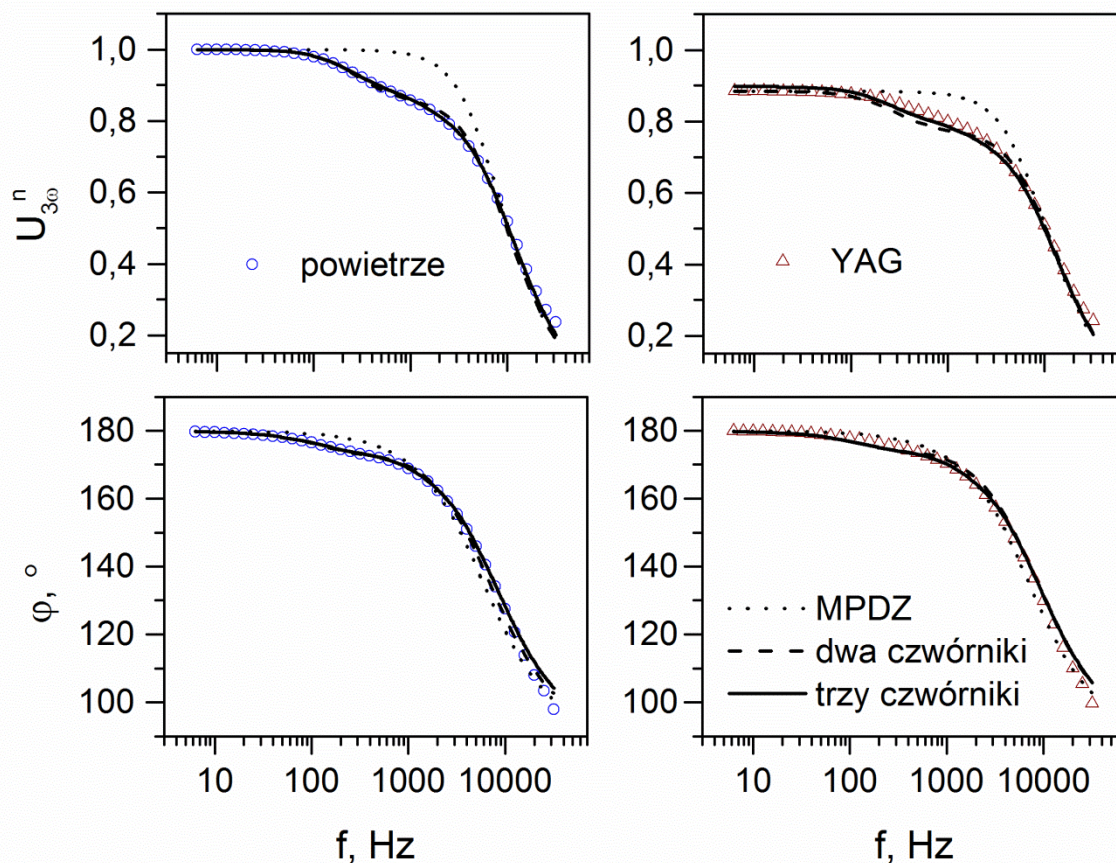
Tabela 2. Parametry modelu z dwoma czwórnikami, przedstawionego na rysunku 20(c) (na podstawie pracy [107]) oraz uzyskane w wyniku dopasowania krzywych teoretycznych do wyników eksperymentów i symulacji numerycznych.

Parametr	Wartości oszacowane [107]	Dopasowanie $U_{3\omega}^n(f)$ , eksperyment	Dopasowanie $\theta_{NThP}(t)$ , symulacja	Dopasowanie $\theta_{NThP}(t)$ , eksperyment
$B_a$	8,35	1,73	2,00* <sup>pow</sup>	1,73* <sup>pow</sup>
$B$	2,35	1,32	1,15	1,30
$b_1$	0,62	0,28* <sup>YAG</sup>	0,76* <sup>YAG</sup>	0,34* <sup>YAG</sup>
$\tau_a, \mu s$	103	31	15	40
$\tau, \mu s$	29	21	12	28
$\tau_1, \mu s$	930	340* <sup>YAG</sup>	160* <sup>YAG</sup>	360* <sup>YAG</sup>

<sub>a</sub> - wartości odpowiednich parametrów dla sondy w powietrzu; \*<sup>YAG</sup>, \*<sup>pow</sup> - wartości parametrów przyjęte jako stałe podczas dopasowywania zależności teoretycznych do wyników zmierzonych, odpowiednio, w kontakcie z kryształem YAG oraz w powietrzu.

Wyniki dopasowania krzywych teoretycznych do danych eksperymentalnych przedstawiono na rysunku 21. Pomiary przeprowadzono dla sondy w powietrzu oraz w kontakcie z kryształem YAG. W obu przypadkach amplituda oraz faza trzeciej harmonicznej spadku napięcia na sondzie wykazują zależność od częstotliwości typową dla filtra dolnoprzepustowego. W zarejestrowanych przebiegach można zauważyć występowanie dwóch częstotliwości charakterystycznych (około 90 Hz oraz 5 kHz), z którymi związane są dwa czasy  $\tau$  i  $\tau_1$ . Dla dopasowania modelu wykorzystującego przybliżenie drutu zawieszonego (równanie (6.11) oraz krzywe (·····) na rysunku 21) można zaobserwować znaczne rozbieżności pomiędzy wynikami eksperymentu, a krzywą teoretyczną. Są one szczególnie widoczne w zakresie częstotliwości 0,1 Hz – 10 kHz. Znacznie lepsze wyniki uzyskano dla modelu z dwoma czwórnikami (równanie (6.12), rysunek 20(c) oraz krzywe (---) na rysunku 21). Dalsze poprawienie jakości dopasowania można uzyskać poprzez wykorzystanie funkcji odpowiadającej układowi złożonemu z trzech czwórników, który powstaje poprzez dodanie kolejnego elementu  $RC$  w obszarze przejściowym do układu przedstawionego na rysunku 20(c). Postać krzywej teoretycznej dla tego przypadku została przedstawiona w pracy [107]. Wartości parametrów dopasowania dla modelu z dwoma czwórnikami przedstawiono w tabeli 2 (kolumna III). Niepewności względne dopasowania

parametrów nie przekraczały 3%. Parametry  $b_1$  i  $\tau_1$  są związane z budową i właściwościami sondy i nie zależą od przewodności cieplnej próbki. Zauważono, że wartości parametrów  $b_1$  i  $\tau_1$ , otrzymane w wyniku dopasowania do przebiegów w powietrzu, nie zmieniały się w trakcie kolejnych dopasowań, dlatego dla dopasowania do przebiegów zmierzonych dla sondy w kontakcie z próbką zostały one potraktowane jako wartości stałe.



Rysunek 21. Znormalizowane wartości amplitudy i fazy trzeciej harmonicznej spadku napięcia na sondzie w funkcji częstotliwości prądu sondy, zarejestrowane dla sondy: (O) w powietrzu oraz ( $\Delta$ ) w kontakcie z kryształem YAG. W dopasowaniach wykorzystano: (·····) – model oparty na przybliżeniu drutu zawieszonego (MPDZ) opisany równaniem (6.11); (- - -) – model z dwoma czwórnikami opisany równaniem (6.12) oraz (—) – model z trzema czwórnikami. Wartości parametrów dopasowania dla modelu z dwoma czwórnikami przedstawiono w tabeli 2 (kolumna III).

### 6.4.2. Pomiary i symulacje w dziedzinie czasu

Przedstawiony model może być również wykorzystany do analizy eksperymentów w dziedzinie czasu. Dla najprostszej postaci modelu (rysunek 20(c)), czasowe zmiany temperatury sondy  $\theta_{NThP}$ , będące odpowiedzią na pobudzenie prądem stałym, można opisać wyrażeniem [107]:

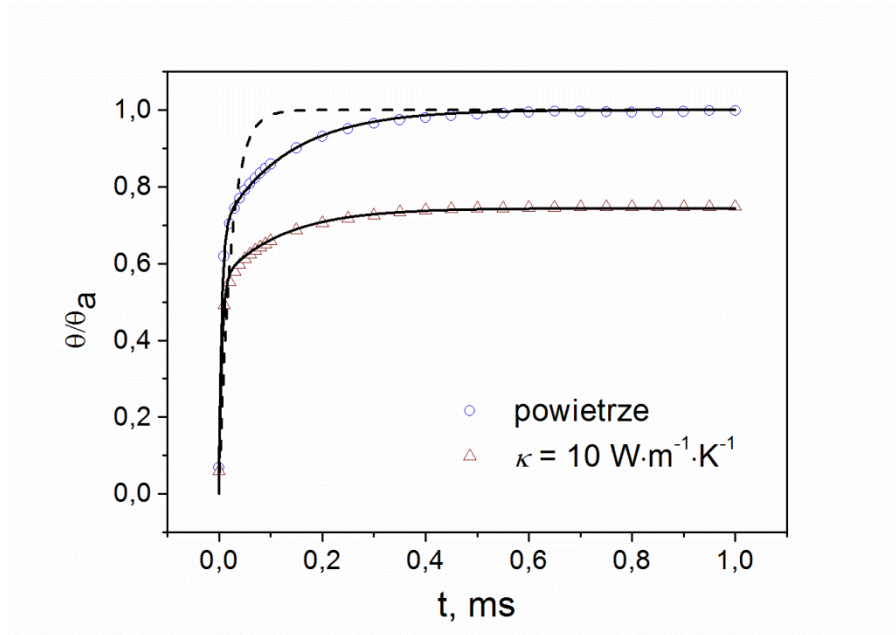
$$\theta_{NThP}(t) = \frac{(1+b)\theta_0}{1+b+B} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{1+B}{\tau} + \frac{1+b}{\tau_1} \right) \frac{t}{2} \right] \times \left[ \cosh \left( \sqrt{M} \frac{t}{2} \right) - \frac{M + \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_1} \right)^2 (1+b)^2 - \left( \frac{b+B}{\tau} \right)^2}{2 \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_1} \right) \sqrt{M} (1+b)} \sinh \left( \sqrt{M} \frac{t}{2} \right) \right] \right\}, \quad (6.13)$$

gdzie  $M = \left( \frac{1+B}{\tau} - \frac{1+b}{\tau_1} \right)^2 + \frac{4Bb}{\tau\tau_1}$ , a  $\theta_0$  jest temperaturą sondy w stanie ustalonym. Dla sondy Wollastona, analogiczne wyrażenie opisujące czasowe zmiany temperatury, na podstawie modelu z przybliżeniem drutu zawieszonego, ma postać:

$$\theta_{WThP}(t) = \theta_0 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right) \right]. \quad (6.14)$$

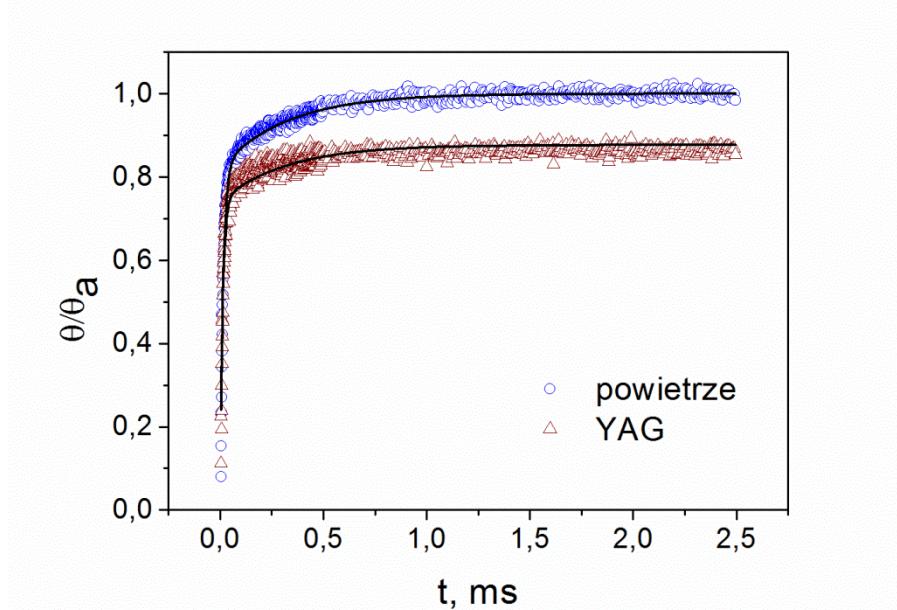
W celu weryfikacji przydatności modelu do analizy eksperymentów w dziedzinie czasu wykonano symulacje oraz przeprowadzono pomiary czasowych odpowiedzi nanosondy cieplnej na pobudzenie prądem stałym. Rysunek 22 przedstawia czasowe zmiany temperatury sondy obliczone numerycznie, znormalizowane względem wartości temperatury sondy w powietrzu w stanie ustalonym  $\theta_a$ . Symulacje wykonano dla sondy znajdującej się w powietrzu oraz będącej w kontakcie z materiałem o przewodności  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . W obu przypadkach uzyskano bardzo dobrą jakość dopasowania krzywych teoretycznych opisanych równaniem (6.13). Wartości parametrów otrzymane w wyniku dopasowania modelu elektryczno-cieplnego do wyników symulacji numerycznych zebrano w tabeli 2 (kolumna IV). Wartość parametru  $B_a$  ustalono na 2.00. Podobnie jak w przypadku dopasowania do przebiegów częstotliwościowych, parametry  $b_1$  i  $\tau_1$  dopasowane do sygnału sondy w powietrzu potraktowano jako wartości stałe w dopasowaniu do przebiegu obliczonego dla sondy w kontakcie z próbką. Na rysunku 22 przedstawiono także wynik dopasowania krzywej opisanej równaniem (6.14) do sygnału obliczonego dla sondy w powietrzu. Z jakości dopasowania wynika, że model wykorzystujący przybliżenie drutu zawieszonego nie jest wystarczający do opisu procesów cieplnych zachodzących w nanosondach cieplnych.





Rysunek 22. Wyniki symulacji numerycznych odpowiedzi sondy na pobudzenie prądem stałym dla sondy (O) w powietrzu oraz ( $\Delta$ ) w kontakcie z materiałem o wartości przewodności  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  oraz dopasowane krzywe teoretyczne.  $\theta_a$  jest wartością temperatury sondy w powietrzu dla  $t \rightarrow \infty$ . W dopasowaniach wykorzystano krzywą teoretyczną opisaną (—) równaniem (6.13) oraz (— · —) równaniem (6.14).

Na rysunku 23 przedstawiono charakterystyki przejściowe  $\theta/\theta_a$  zmierzone dla sondy w powietrzu oraz w kontakcie z kryształem YAG. Do danych eksperymentalnych dopasowano krzywe teoretyczne opisane równaniem (6.13). Wartości parametrów uzyskane w wyniku dopasowania zebrano w tabeli 2 (kolumna V). Wartość parametru  $B_a = 1,73$ , uzyskaną w wyniku dopasowania do przebiegów częstotliwościowych, przyjęto jako stałą.



Rysunek 23. Czasowe zmiany spadku napięcia na sondzie po pobudzeniu prądem stałym zarejestrowane dla sondy (O) w powietrzu oraz ( $\Delta$ ) w kontakcie z kryształem YAG oraz dopasowane krzywe teoretyczne modelu elektryczno-cieplnego.

## **6.5. Wnioski**

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że zaproponowany model nanosondy cieplnej wykorzystujący analogie cieplno-elektryczne prawidłowo opisuje procesy cieplne zachodzące w układzie sonda- próbka. Krzywe teoretyczne wyprowadzone w oparciu o przedstawiony model dopasowano z dobrym rezultatem do wyników pomiarów oraz symulacji eksperymentów w dziedzinie czasu oraz częstotliwości. Analiza jakościowa i porównanie wartości parametrów uzyskanych w wyniku dopasowań krzywych teoretycznych do wyników pomiarów oraz symulacji (tabela 2 kolumny III-V) pozwalają stwierdzić, że pozostają one w dobrej zgodności. Czasy charakterystyczne  $\tau$ ,  $\tau_a$ ,  $\tau_l$  oraz wartości parametrów  $B$ ,  $B_a$ ,  $b_l$  wyznaczone na podstawie charakterystyk przejściowych nanosondy cieplnej są, co do rzędu wielkości, zgodne z uzyskanymi z pomiarów charakterystyk częstotliwościowych. Jako, że badania były prowadzone dla sond pochodzących z różnych partii, uzyskaną zgodność można uznać za zadowalającą. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zmniejszanie się wartości parametrów  $B$  oraz  $\tau$ , związanych z przewodnością cieplną próbki, w stosunku do wartości parametrów  $B_a$  oraz  $\tau_a$  w powietrzu. Z kolei parametry  $b_l$  i  $\tau_l$ , które w modelu nie są związane z właściwościami cieplnymi próbki, zachowują stałe wartości w dopasowaniach do przebiegów dla sondy w powietrzu oraz w kontakcie z próbką. Porównując wartości parametrów oszacowanych w pracy [107] (tabela 2 kolumna II) z wartościami otrzymanymi w wyniku dopasowań, można zauważyć, że największe rozbieżności występują pomiędzy wartościami parametrów  $B_a$  oraz  $\tau_a$  dla sondy w powietrzu. Różnice te wskazują, że straty ciepła do otoczenia z obszaru kontaktowego i aktywnego są w rzeczywistości znacznie większe od oszacowanych.

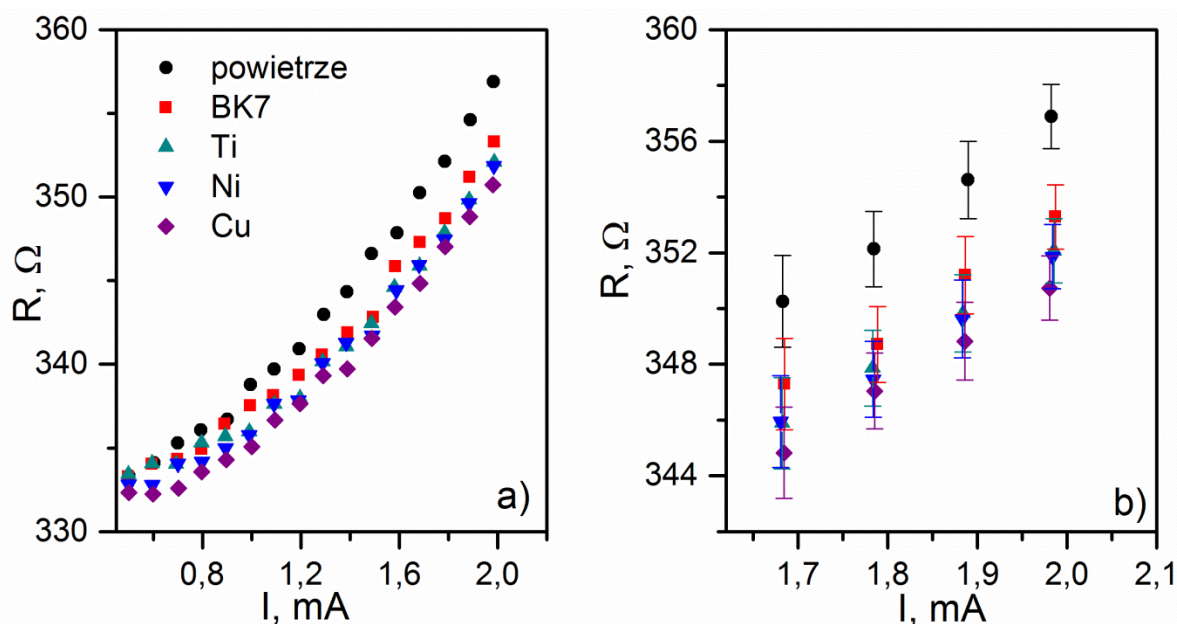
Przedstawiony model elektryczno-cieplny może być wykorzystany przy planowaniu eksperymentów oraz analizie wyników pomiarów. Dokładność opisu zjawisk związanych z transportem ciepła w układzie sonda-próbka za pomocą przedstawionego modelu jest związana z ilością komórek RC występujących w obszarze przejściowym (P). Zwiększenie liczby komórek RC w obszarze przejściowym jest równoznaczne z uwzględnieniem zależności przestrzennych pola temperatury w tym obszarze oraz występowaniem przesunięcia fazowego w rozkładzie temperatury wzdłuż osi Y na rysunku 19. Rozszerzenie układu modelu o kolejne czwórniki pozwala na zwiększenie dokładności, wiąże się jednak z wprowadzeniem do modelu dodatkowych parametrów. Przedstawione wyniki pokazały, że już wykorzystanie najprostszego układu (rysunek 20(c)) pozwala na uzyskanie satysfakcjonującej dokładności.

## 7. Pomiary wstępne

Pierwszą grupę badań eksperymentalnych stanowiły pomiary wstępne. Pomiary wykonano dla grupy materiałów wzorcowych o znanych właściwościach cieplnych. Pomiary wykonano w dwóch trybach zasilania sondy: stałoprądowym oraz zmiennoprądowym. Celem pomiarów przeprowadzonych w ramach tej części pracy było zbadanie wpływu właściwości cieplnych próbek na sygnał sondy oraz możliwości pomiaru przewodności cieplnej w trybie stałoprądowym oraz zmiennoprądowym. Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale zostały opublikowane w pracy [103].

### 7.1. Pomiary stałoprądowe

Pierwszą grupę badań eksperymentalnych stanowiły pomiary, w których przez sondę cieplną płynął prąd o stałym natężeniu. W tej grupie pomiarów wykorzystywano układ pomiarowy A (rysunek 4). Sondę zasilano prądem stałym z wewnętrznego generatora woltomierza homodynamicznego. Do pomiaru natężenia prądu płynącego przez sondę wykorzystano multimetr cyfrowy. Zmierzono zależność oporu sondy od wartości prądu płynącego przez sondę dla wybranych materiałów oraz dla sondy znajdującej się w powietrzu. Natężenie prądu sondy zmieniało się w zakresie od 0,5 mA do 2,0 mA. Wyniki przedstawiono na rysunku 24.



Rysunek 24. (a) Zmiany oporu sondy w funkcji prądu sondy zarejestrowane w powietrzu i dla sondy w kontakcie z materiałami wzorcowymi, (b) powiększenie fragmentu wykresu dla wysokich wartości prądu z widocznymi niepewnościami pomiarowymi.

Analiza krzywych przedstawionych na rysunku 24 potwierdza wniosek sformułowany na podstawie analiz numerycznych, że osiągnięcie odpowiedniej czułości sondy na właściwości cieplne próbki wymaga przepływu przez nią prądu o stosunkowo dużym natężeniu. Dla sond wykorzystywanych w opisanych w tym rozdziale eksperymentach za graniczną wartość

prądu, przy którym istnieje szansa na pomiary ilościowe można uznać prąd 1,0 mA. Na rysunku 24(b) przedstawiono powiększenie fragmentu wykresu, na którym pokazano również niepewności pomiarowe. Można zauważyć, że wpływ zmian przewodności cieplnej na mierzony sygnał jest większy dla próbek o niskich wartościach przewodności cieplnej. Różnice między zależnościami otrzymanymi dla materiałów dobrze przewodzących są niewielkie (np. dla niklu i miedzi).

Działanie sond oporowych jest oparte na zależności temperaturowej oporu. Jeżeli zakres zmian temperatur jest niewielki, zależność ta jest w przybliżeniu liniowa:

$$R(\theta) = R_0(1 + \alpha\theta), \quad (7.1)$$

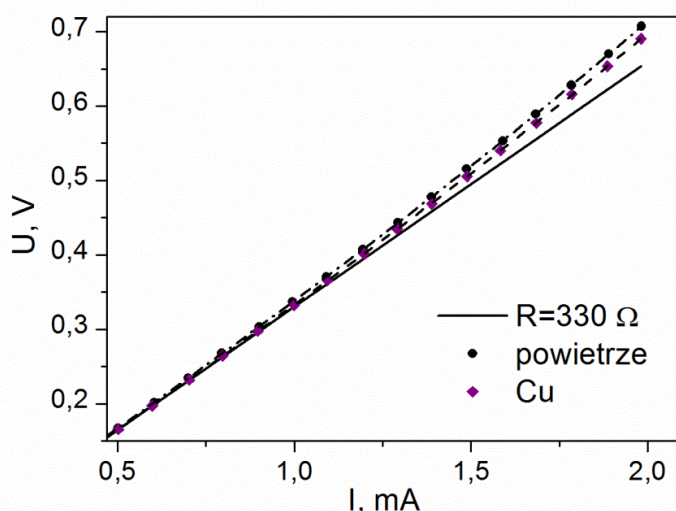
gdzie  $R_0$  jest oporem sondy dla  $\theta = 0$ . Różnica temperatur  $\theta = (T - T_0)$  jest proporcjonalna do mocy wydzielanej w sondzie (patrz równanie (7.4)), która z kolei jest proporcjonalna do kwadratu natężenia prądu:

$$P = I^2(R_0 + \Delta R) \approx R_0 I^2 \quad (7.2)$$

gdzie  $\Delta R$  jest zmianą oporu sondy związaną z jej grzaniem. Wydzielanie się ciepła Joule'a-Lenza na elementach oporowych sondy podczas przepływu prądu prowadzi do nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej  $U(I)$ , którą można opisać wzorem:

$$U(I) = RI = R_0 I + A I^3, \quad (7.3)$$

gdzie  $R_0$  jest oporem sondy w temperaturze otoczenia,  $I$  jest natężeniem prądu płynącego przez sondę,  $A$  współczynnikiem nieliniowości. Współczynnik  $A$  jest związany z efektywnością odprowadzania ciepła od sondy do otoczenia. Rysunek 25 przedstawia przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowane dla sondy znajdującej się w powietrzu oraz w kontakcie z próbką miedzi.



Rysunek 25. Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowane dla sondy znajdującej się w powietrzu oraz w kontakcie z próbką miedzi wraz z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi (---). Opór sondy w temperaturze pokojowej wynosił  $R_0 = 330 \, \Omega$ . (—) - charakterystyka obliczona dla opornika o oporze  $330 \, \Omega$ .

Do punktów pomiarowych dopasowano krzywe opisane wzorem (7.3). Dla porównania pokazano również charakterystykę obliczoną dla opornika o oporze 330  $\Omega$ , równym oporowi sondy w temperaturze pokojowej. Wartość parametru  $A$  uzyskana w wyniku dopasowania wynosiła odpowiednio  $A = 6,24(06) \Omega \cdot \text{mA}^{-2}$  dla powietrza i  $A = 5,20(07) \Omega \cdot \text{mA}^{-2}$  dla miedzi. Względna zmiana napięcia na sondzie na skutek uzyskania kontaktu cieplnego z próbką miedzi wynosi zaledwie 1,7%, dla wartości prądu sondy  $I = 2,0 \text{ mA}$ . Zatem czułość sondy na zmiany warunków odprowadzania ciepła jest niewielka.

Dodatkowym czynnikiem zwiększającym niepewność pomiaru mogą być długoczasowe zmiany temperatury otoczenia. Powodują one zmianę wartości oporu sondy  $R_0$ . Ponieważ opór sondy zmienia się wraz ze zmianą warunków zewnętrznych (temperatury otoczenia), kolejne pomiary oporu sondy mogą być obarczone błędem systematycznym, związanym z wpływem warunków otoczenia na mierzone wielkości.

Rozwiązaniem tego problemu może być przyjęcie wartości oporu sondy w powietrzu, jako odniesienia oraz pomiar zmian rezystancji sondy przy przejściu od próbki do powietrza. W celu analizy zjawisk zachodzących w układzie sonda-próbka w pomiarach wykorzystujących sygnał sondy w powietrzu jako odniesienie, opracowano uproszczony model wymiany ciepła między sondą i otoczeniem. Równanie opisujące związek między mocą wydzielaną na sondzie i zmianą jej temperatury ma postać [103]:

$$P = \theta R_{th}^{-1}, \quad (7.4)$$

gdzie  $R_{th}$  jest całkowitym oporem cieplnym sondy wyrażającym straty ciepła poprzez konwekcję i przewodzenie:

$$R_{th}^{-1} = h + (R_{thP} + R_{ogr})^{-1}. \quad (7.5)$$

W równaniu (7.5)  $h$  jest efektywnym współczynnikiem wymiany ciepła pomiędzy sondą a otoczeniem związanym z konwekcją,  $R_{thP}$  jest oporem cieplnym sondy dla strumienia ciepła pomiędzy elementami grzejnymi sondy a obszarem kontaktu sondy a próbką,  $R_{ogr}$  jest oporem ograniczenia opisanym równaniem (6.1). Pierwszy składnik w równaniu (7.5) jest związany z ochładzaniem sondy na drodze konwekcji, drugi jest związany z przepływem ciepła pomiędzy sondą a próbką przez obszar kontaktu cieplnego. Dla sondy w powietrzu, równanie (7.5) można uprościć do postaci:

$$R_{th}^{-1} \approx h + \frac{1}{R_{ogr}}. \quad (7.6)$$

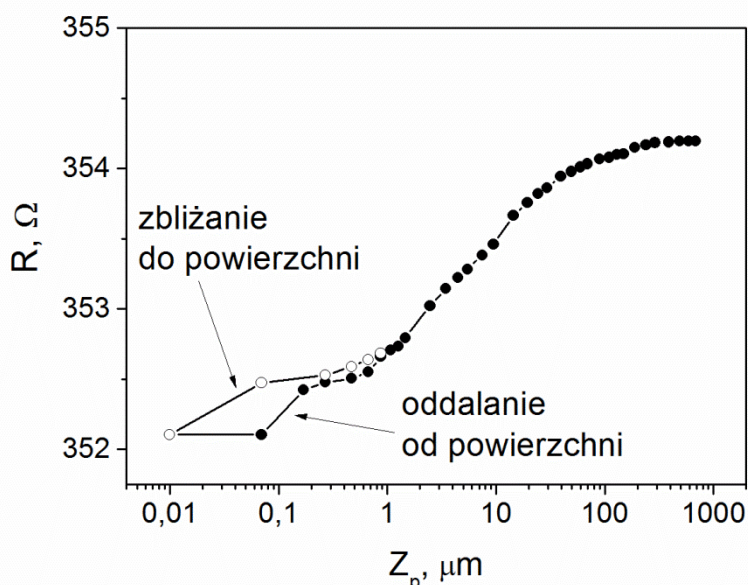
Różnica pomiędzy wartością oporu sondy w powietrzu oraz w kontakcie z próbką, wyznaczona w oparciu o równania (7.2) – (7.6) ma postać [103]:

$$\Delta R_{a-s} = A \frac{B - \frac{1}{\kappa}}{C + \frac{1}{\kappa}}, \quad (7.7)$$

gdzie  $A, B, C$  są parametrami zależnymi m.in. od  $h$  oraz  $R_{thP}$ . Zależność (7.7) opisuje związek pomiędzy przewodnością cieplną próbki  $\kappa$  a zmianą oporu sondy przy przejściu od powietrza do kontaktu z próbką, czyli wielkością mierzoną w eksperymencie.



Przez przystąpieniem do pomiarów materiałów wzorcowych zbadano zmiany oporu sondy podczas oddalania i zbliżania się do powierzchni próbki. Rejestrację sygnału rozpoczęto od położenia, w którym sonda dotykała powierzchni i kontynuowano do odległości, w której jej opór nie zależał już od odległości od próbki. Następnie sygnał rejestrowano podczas ponownego zbliżania się do powierzchni. Wartość prądu sondy wynosiła 1,8 mA. Rysunek 26 przedstawia zależność sygnału zarejestrowanego w funkcji wskazania  $Z_p$  pozycji sondy z układu przesuwu pionowego mikroskopu.

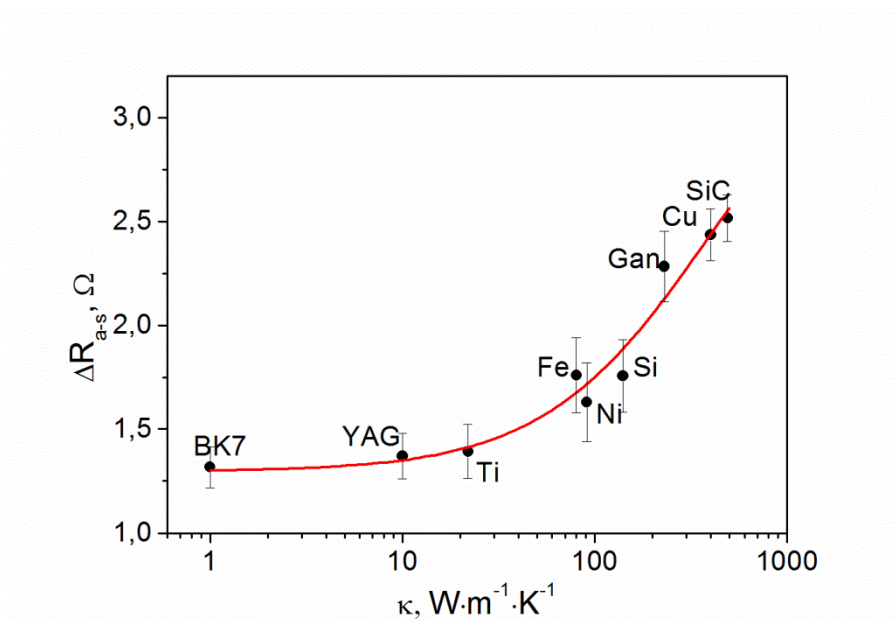


Rysunek 26. Zależność oporu sondy od wskazania skanera  $Z_p$  układu mikroskopu w trakcie oddalania (●) i zbliżania się (○) do powierzchni próbki.

Należy podkreślić, że wskazanie  $Z_p$  nie jest rzeczywistą odległością sondy od próbki, ze względu na gięcie się sondy spowodowane oddziaływaniami sonda-próbka. Wartość  $Z_p = 0 \mu\text{m}$  odpowiada sytuacji, gdy sonda dotyka powierzchni próbki z siłą nacisku 2,0 nN. Stały poziom sygnału występujący na początku krzywej oddalania odpowiada obszarowi, w którym sonda nadal utrzymuje kontakt z próbką, chociaż zwiększa się wartość  $Z_p$ , ze względu na jej ugięcie. Dla  $Z_p = 0,1 \mu\text{m}$  następuje rzeczywista utrata kontaktu, co prowadzi do gwałtownego wzrostu oporu, aż do osiągnięcia stałego poziomu sygnału w powietrzu. Podczas zbliżania sonda wraca do kontaktu z próbką dla  $Z_p < 0,1 \mu\text{m}$ . Ilustruje to zjawisko histerezy związane z działaniem sił van der Waalsa pomiędzy ostrzem sondy a powierzchnią próbki. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów przyjęto wartość minimalnej odległości od powierzchni próbki, dla której wpływ jej właściwości cieplnych na mierzony sygnał jest pomijalny i na której możliwy jest pomiar sygnału odniesienia na 1 mm.

W kolejnym eksperymencie badano wpływ przewodności cieplnej próbki na różnicę  $\Delta R_{a-s}$  pomiędzy wartością oporu sondy w powietrzu oraz w kontakcie z próbką. Opór sondy był rejestrowany w trzech różnych punktach na powierzchni próbki oraz na wysokości 2 mm nad jej powierzchnią. W celu zmniejszenia wpływu zmian oporu sondy wywołanych zmianami warunków otoczenia na wyniki pomiarów, opór sondy w powietrzu był rejestrowany zarówno przed, jak i po pomiarze każdej z próbek, a jego średnia wartość stanowiła odniesienie.

Rysunek 27 przedstawia zależność średnich wartości  $\Delta R_{a-s}$  w funkcji przewodności cieplnej badanych materiałów.

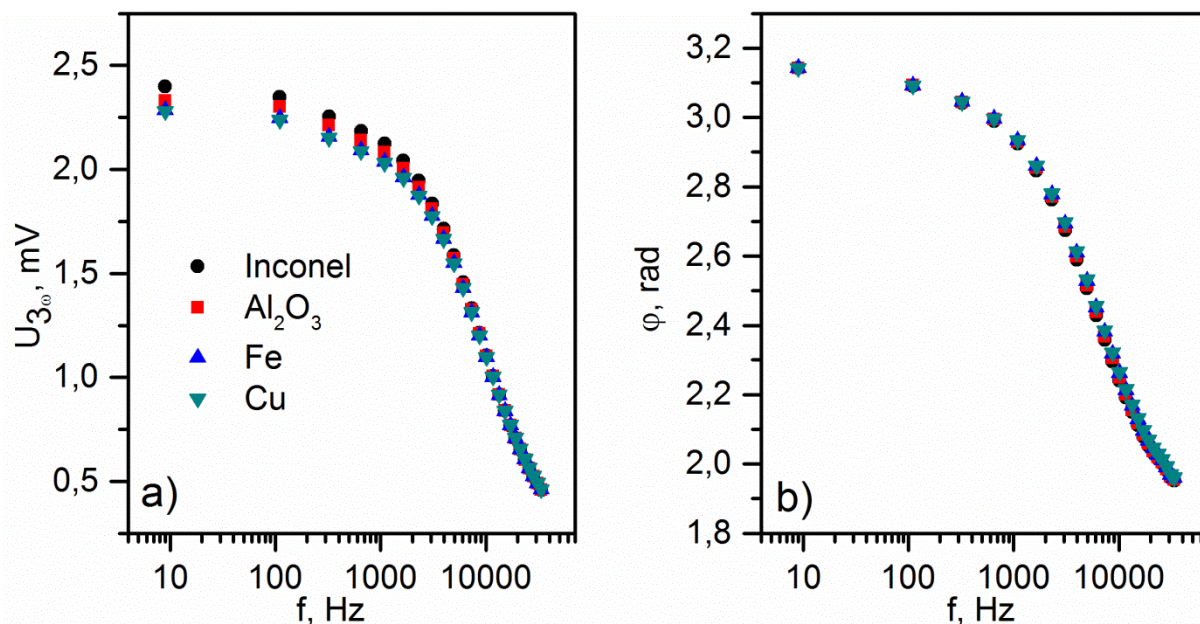


Rysunek 27. (●) Średnie wartości względnych zmian oporu sondy  $\Delta R_{a-s}$  w funkcji przewodności cieplnej materiałów referencyjnych (—) oraz dopasowana krzywa teoretyczna.

Analiza wyników przedstawionych na rysunku 27 pozwala stwierdzić, że wyznaczony sygnał sondy wyraźnie zależy od przewodności cieplnej próbek. Z pomiarów uzyskano gładką krzywą  $\Delta R_{a-s}(\kappa)$  oraz z dobrym rezultatem dopasowano zależność opisaną wzorem (7.7). Bezpośrednie pomiary oporu sondy, bez odniesienia do powietrza nie pozwoliły na uzyskanie podobnych rezultatów. Oznacza to że zmiany warunków otoczenia mają istotny wpływ na wyniki pomiarów, który przy opracowywaniu metody pomiaru przewodności cieplnej nie może być pomijany. Przyjęcie sygnału zmierzonego w powietrzu jako odniesienia powoduje, że pomiar jest mniej wrażliwy na niestabilność warunków otoczenia. Różnica oporów przedstawiona na rysunku 27 dąży do poziomu ustalonego w granicach bardzo niskich oraz bardzo wysokich wartości przewodności cieplnej. W tych obszarach czułość metody jest niewielka. Największa czułość sygnału na właściwości cieplne przypada na środkową część zakresu wartości  $\kappa$ . Stanowi to eksperymentalne potwierdzenie wniosków sformułowanych na podstawie przeprowadzonych analiz numerycznych.

## 7.2. Pomiary zmiennoprądowe

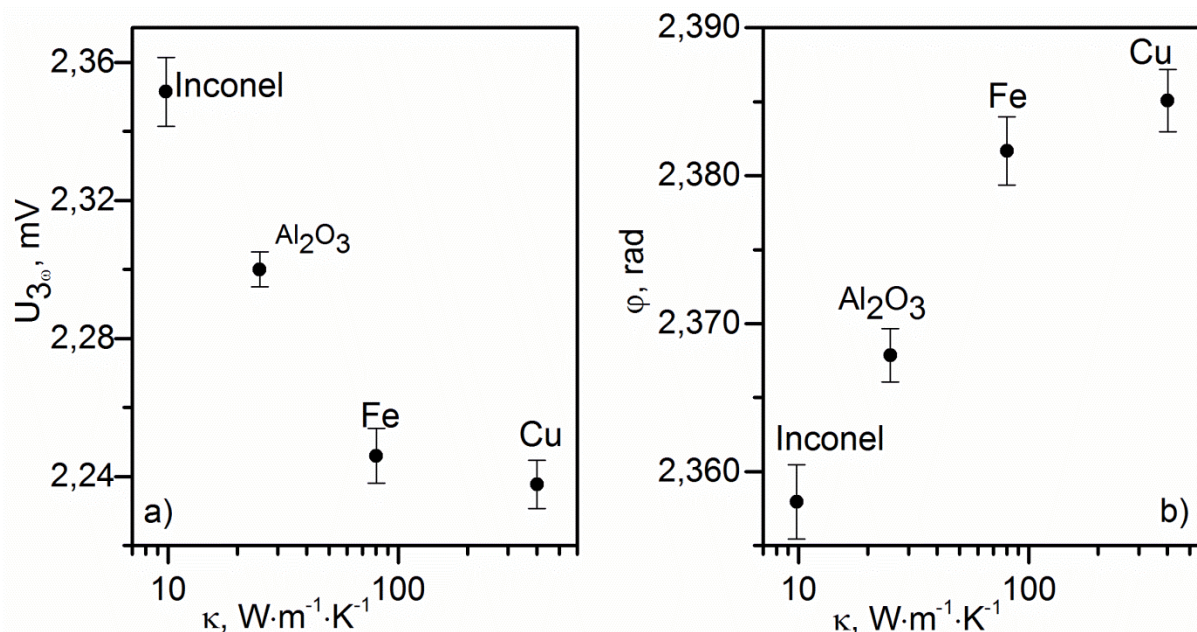
Drugą grupę badań eksperymentalnych stanowiły pomiary, w których sonda zasilana była prądem przemiennym. W pomiarach wykorzystano opisaną wcześniej metodę  $3\omega$ . Mierzono zależność amplitudy i fazy 3. harmonicznej spadku napięcia na sondzie od częstotliwości sygnału zmiennego podawanego na sondę, będącą w kontakcie z wybranymi materiałami wzorcowymi. W tej grupie pomiarów wykorzystano układ pomiarowy B (rysunek 4). Amplituda sygnału podawanego na układ sondy wynosiła 5,0 V, co odpowiadało amplitudzie prądu płynącego przez sondę równej 1,7 mA. Przed każdym pomiarem mostek równoważono do wartości napięcia 10 mV, przy częstotliwości sygnału 30 kHz, dla sondy znajdującej się w powietrzu. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. (a) Amplituda oraz (b) faza 3. harmonicznej spadku napięcia na sondzie w funkcji częstotliwości modulacji zarejestrowane dla sondy w kontakcie z materiałami wzorcowymi.

W przebiegach częstotliwościowych sygnałów trzeciej harmonicznej wyróżnić można dwa charakterystyczne obszary [65]. W obszarze izotermicznym, odpowiadającym niskim częstotliwościom prądu zasilającego, amplituda sygnału trzeciej harmonicznej zależy od przewodności cieplnej próbki. W obszarze adiabatycznym, odpowiadającym wyższym częstotliwościom, amplituda jest mała i nie obserwuje się jej zależności od przewodności cieplnej próbki. Na wykresie przedstawiającym amplitudę 3. harmonicznej można wyróżnić obszar poniżej częstotliwości odcięcia (ok 10 kHz), w którym układ pracuje w trybie izotermicznym i wpływ właściwości cieplnych na mierzony sygnał jest dobrze widoczny. Powyżej częstotliwości granicznej układ przechodzi do trybu adiabatycznego, w którym wpływ właściwości cieplnych na mierzony sygnał jest znikomy. Na wykresie przedstawiającym fazę 3. harmonicznej widać, że zależność fazy sygnału od przewodności cieplnej próbek jest słaba. Dokładniejsza analiza pokazuje, że istnieje korelacja między amplitudą sygnału w obszarze niskich częstotliwości i fazą w obszarze przejściowym. Na rysunku 29 pokazano amplitudę zmierzoną dla częstotliwości modulacji 110 Hz i fazę zmierzoną dla częstotliwości 7,4 kHz jako funkcje przewodności cieplnej próbek wzorcowych. Wpływ właściwości cieplnych na oba mierzone sygnały jest widoczny. Wraz ze wzrostem wartości przewodności cieplnej próbek obserwuje się spadek amplitudy oraz wzrost przesunięcia fazowego sygnału.





Rysunek 29. (a) Amplituda i (b) faza 3. harmonicznej spadku napięcia na sondzie w funkcji przewodności cieplnej próbek wzorcowych zarejestrowane dla częstotliwości prądu 110 Hz (amplituda) i 7,4 kHz (faza).

### 7.3. Analiza możliwości wykorzystania standardowych technik pomiarowych do pomiarów za pomocą nanosond cieplnych

W niniejszym rozdziale pokazano, że zarówno metody stałoprądowe, jak również metody zmiennoprądowe, np. oparte na technice  $3\omega$ , mogą być stosowane do pomiaru przewodności cieplnej nieznanymi materiałami. Podstawę pomiaru stanowi wyznaczenie krzywych kalibracyjnych otrzymanych z pomiarów wykonanych dla materiałów wzorcowych. Wyniki badań eksperymentalnych przedstawionych w niniejszym rozdziale pracy pokazują, że podstawowym problemem utrudniającym pomiary ilościowe z wykorzystaniem nanosond cieplnych jest niewielki wpływ przewodności cieplnej próbki na rejestrowany sygnał (Rysunek 25). Niewielka reakcja sondy na zmianę warunków odprowadzania ciepła powoduje konieczność poszukiwania metod pomiarowych zapewniających jak najlepszy stosunek sygnału do szumu. Techniki stałoprądowe są proste w realizacji, jednak mierzony sygnał jest wrażliwy na szumy, dlatego stosunek sygnału do szumu w tych technikach jest niski. Częstość rozwiązań jest stosowanie detekcji homodynowej, wykorzystywanej w technikach zmiennoprądowych opartych na metodzie  $3\omega$ . Rozwiązanie to jest powszechnie stosowane w układach opartych na sondach Wollastona, o stosunkowo dużych rozmiarach i masie. Ze względu na konstrukcję nanosond cieplnych, pojawienie się w nich lokalnych źródeł ciepła powoduje powstawanie naprężeń termosprężystych i gięcie się belki sondy. Dla nanosondy pracującej w trybie zmiennoprądowym, efekty termomechaniczne mają charakter okresowy i powodują drgania sondy na podwojonej częstotliwości prądu sterującego. Efekty te nakładają się na efekty związane z oddziaływaniem ostrza sondy z próbką. W sygnale monitorującym ugięcie belki sondy pojawia się dodatkowa zależność czasowa, interpretowana przez układ sprzężenia zwrotnego mikroskopu, jako informacja o topografii

powierzchni próbki. W rezultacie powoduje to niepoprawną pracę układu sprzężenia zwrotnego i często utrudnia bądź uniemożliwia uzyskanie stabilnego kontaktu sondy pomiarowej z próbką. Ponadto, długotrwałe drgania sondy prowadzą do efektów zmęczenia i jej mechanicznego uszkodzenia. Częstotliwość rezonansowa dla nanosond cieplnych wynosi około 50 kHz. Zakres odpowiadający obszarowi izotermicznemu nanosond cieplnych obejmuje częstotliwości poniżej 10 kHz (rysunek 28), zatem w tym obszarze można spodziewać się wystąpienia efektów związanych z gięciem sondy, utrudniających prowadzenie pomiarów. Przedstawiona analiza standardowych technik pomiarowych stanowiła motywację do opracowania nowej metody pomiarowej dla nanosond cieplnych, wykorzystującej zalety metod stało- oraz zmiennoprądowych, którą przedstawiono w kolejnym rozdziale pracy.

## 8. Opracowanie nowej metody pomiaru lokalnych właściwości cieplnych

W niniejszym rozdziale przedstawiono nową metodę pomiarową, polegającą na pomiarze oporu dynamicznego oraz statycznego sondy zasilanej sumą prądu stałego i przemiennego. Przedstawiona jest idea nowej metody pomiarowej, a także opis teoretyczny mierzonych sygnałów oraz analiza ich czułości na przewodność cieplną próbki. Weryfikację zaproponowanej koncepcji metody pomiarowej stanowią wyniki eksperymentalne, przedstawione w ostatniej części rozdziału. Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale zostały opublikowane w pracy [110].

### 8.1. Idea metody

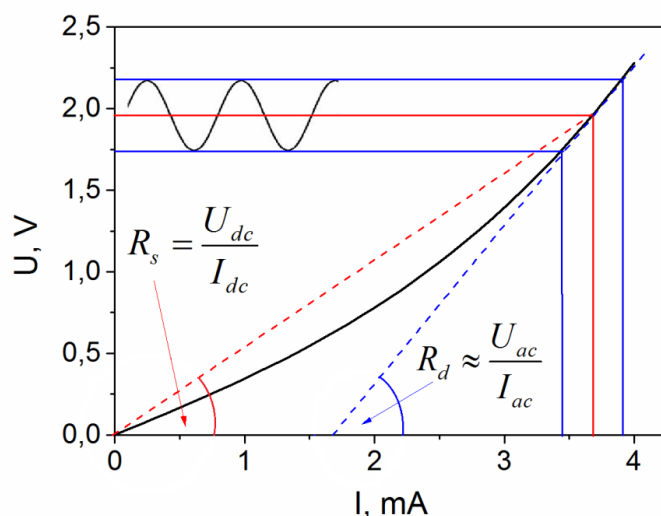
Podstawą pomiarów aktywnych z wykorzystaniem sond cieplnych jest nieliniowość charakterystyki prądowo-napięciowej sondy (równanie (7.3)), związana z zależnością oporu elektrycznego sondy od temperatury (równanie (7.1)). W pomiarach SThM za pomocą sond oporowych mierzonym sygnałem jest zwykle napięcie niezrównoważenia mostka pomiarowego, które odpowiada zmianom oporu sondy. Na podstawie równania (7.3), dla każdego punktu charakterystyki prądowo napięciowej sondy można zdefiniować opór statyczny sondy:

$$R_s = \frac{U}{I} = R_0 + AI^2 \quad (8.1)$$

oraz opór dynamiczny:

$$R_d = \frac{dU}{dI} = R_0 + 3AI^2. \quad (8.2)$$

Opór dynamiczny odpowiada nachyleniu stycznej do krzywej prądowo - napięciowej, wystawionej dla danej wartości prądu  $I$ , co przedstawiono schematycznie na rysunku 30.



Rysunek 30. Schematyczne przedstawienie oporu statycznego i dynamicznego dla przykładowej charakterystyki prądowo-napięciowej.

Ponieważ parametr  $A$ , związany z nieliniowością charakterystyki prądowo-napięciowej sondy, zależy od efektywności odprowadzania ciepła z sondy do otoczenia, a więc również od przewodności cieplnej próbki, pomiar związany z oporem dynamicznym sondy powinien być około trzy razy bardziej wrażliwy na właściwości cieplne próbki. W praktyce opór dynamiczny może być wyznaczony poprzez przepuszczenie przez sondę prądu stałego z nałożoną niewielką składową zmienną:

$$I(t) = I_{dc} + I_{ac} \cos(\omega t) \quad (8.3)$$

i pomiarze składowej zmiennej napięcia sondzie, a następnie obliczeniu stosunku amplitud lub wartości skutecznych składowych napięcia i prądu. Jeśli spełniony jest warunek  $I_{ac} \ll I_{dc}$ , opór dynamiczny można wyrazić równaniem:

$$R_d \approx \frac{U_{ac}}{I_{ac}}. \quad (8.4)$$

Przedstawiona metodyka pomiaru ma kilka zalet z punktu widzenia pomiarów z wykorzystaniem nanosond cieplnych. Połączono w niej zalety pomiarów stało- i zmiennoprądowych. Składowa stała prądu przepuszczanego przez sondę, o odpowiednio wysokim natężeniu, pozwala na wybranie punktu pracy sondy, co zapewnia uzyskanie możliwie dużej czułości pomiaru. Niewielka amplituda składowej zmiennej w porównaniu ze składową stałą pozwala na uniknięcie efektów związanych z periodycznym gięciem się sondy. Natomiast pomiar składowej zmiennej sygnału daje możliwość wykorzystania detekcji homodynowej, co pozwala na polepszenie stosunku sygnału do szumu.

## 8.2. Model matematyczny pomiaru

Szczegółowa analiza możliwości pomiarowych zaproponowanej metody wymaga opracowania modelu analitycznego pomiaru. Analizę sygnałów sondy wynikających z połączenia wzbudzenia stało- i zmiennoprądowego wykonano w oparciu o modele przedstawione w pracach [71, 109] i opublikowane w pracy [110]. Napięcie na sondzie oporowej pobudzanej sumą prądu stałego i przemiennego o częstotliwości  $\omega$  jest sumą składowej stałej i trzech składowych harmonicznnych o częstotliwościach  $\omega$ ,  $2\omega$  i  $3\omega$ :

$$U(t) = U_{dc} + \sum_{n=1}^3 U_n(\omega) \cos(n\omega t + \varphi_n). \quad (8.5)$$

Wyrażenia opisujące składową stałą i wartości skuteczne składowych zmiennych napięcia na sondzie  $U_{dc}$ ,  $U_1$ ,  $U_2$  i  $U_3$  mają postać:

$$U_{dc} = \sqrt{2}\eta U_{0,rms} \left[ 1 + \frac{\alpha P_{0,dc} R_{th}}{\eta^2} \left( \eta^2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{1+\omega^2 \tau^2} \right) \right], \quad (8.6)$$

$$U_{1,rms} = U_{0,rms} \left[ 1 + \frac{\alpha P_{0,dc} R_{th}}{\eta^2} \left( \eta^2 + \frac{1}{2} + \frac{2\eta^2}{1+j\omega\tau} + \frac{1}{4(1+2j\omega\tau)} \right) \right], \quad (8.7)$$

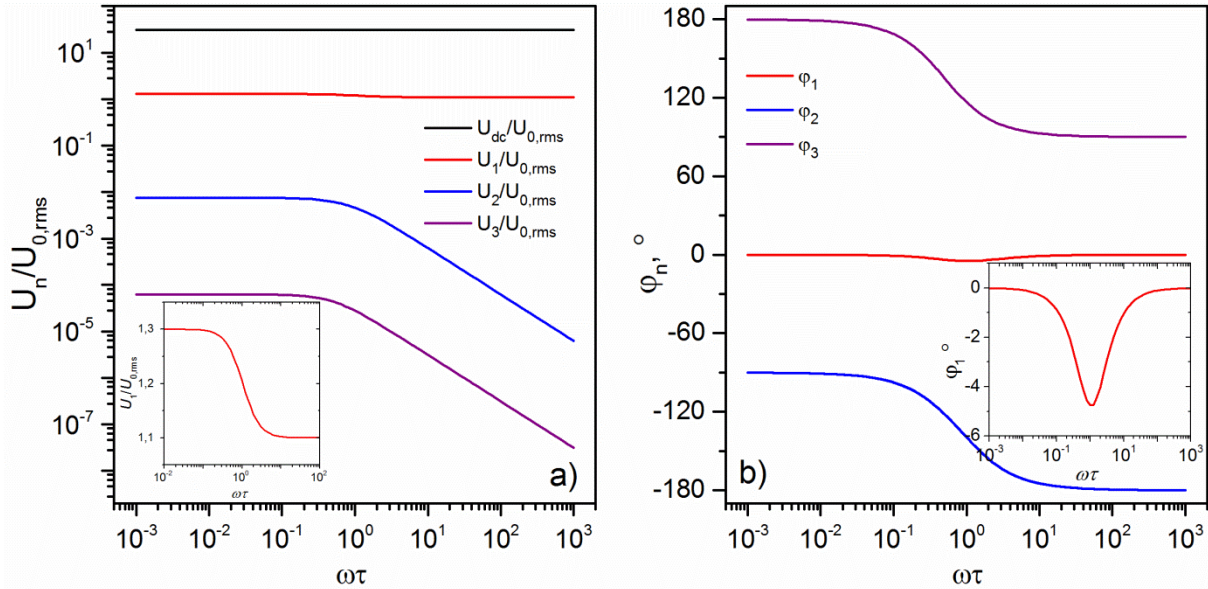
$$U_{2,rms} = -jU_{0,rms} \frac{\alpha P_{0,dc} R_{th}}{2\eta} \left( \frac{2}{1+j\omega\tau} + \frac{1}{1+2j\omega\tau} \right), \quad (8.8)$$

$$U_{3,rms} = -U_{0,rms} \frac{\alpha P_{0,dc} R_{th}}{4\eta^2} \frac{1}{1+2j\omega\tau}, \quad (8.9)$$

gdzie  $U_{0,rms} = R_0 I_{ac} / \sqrt{2}$  jest wartością skuteczną napięcia na sondzie, związaną z przepływem prądu opisanego równaniem (8.3),  $P_{0,dc} = R_0 I_{dc}^2$  jest mocą związaną ze składową stałą tego prądu,  $\eta = I_{dc} / I_{ac}$  jest stosunkiem składowej stałej i zmiennej. Równania (8.6) – (8.9) zostały wyprowadzone w oparciu o postać cieplnej funkcji przejścia:

$$Z_{th} = \frac{R_{th}}{1 + j\omega\tau}, \quad (8.10)$$

która dla nanosondy cieplnej stanowi najprostsze przybliżenie. W równaniu (8.10)  $\tau = R_{th} C_{th}$ ,  $R_{th}$  jest efektywnym oporem cieplnym dla transportu ciepła od sondy do otoczenia,  $C_{th}$  jest efektywną pojemnością cieplną układu sonda-próbka. Zależności częstotliwościowe składowych napięć na sondzie obliczone według wzorów (8.6) – (8.9) przedstawiono na rysunku 31. Obliczenia wykonano dla  $\alpha P_{0,dc} R_{th} = 0,1$  oraz  $\eta = 20$ . Dla składowych harmonicznych obliczono amplitudę i fazę sygnału. Wszystkie napięcia zostały unormowane do wartości  $U_{0,rms}$ .



Rysunek 31. Unormowane wartości amplitudy i fazy składowych napięcia na sondzie obliczone w funkcji  $\omega\tau$ . Na wewnętrznych wykresach powiększono zależności obliczone dla 1. harmonicznej.

Z analizy zależności przedstawionych na rysunku 31 wynika, że składowa stała napięcia na sondzie nie zależy od częstotliwości. Można zauważyć, że amplituda dla każdej kolejnej harmonicznej zmniejsza się o około dwa rzędy wielkości w stosunku do poprzedniej. Amplituda 1. harmonicznej jest  $\sqrt{2}\eta$  mniejsza w porównaniu ze składową stałą, amplituda 2. harmonicznej  $\frac{2}{3}\eta$  razy mniejsza od 1. harmonicznej. Amplituda 3. harmonicznej jest  $4\eta^2$  razy mniejsza od 1. harmonicznej. Napięcie skuteczne 1. harmonicznej nieznacznie maleje po przekroczeniu wartości  $\omega\tau = 1$ , czemu towarzyszy niewielkie minimum na fazie sygnału (co przedstawiono na wykresach wewnętrznych). Napięcia skuteczne oraz fazy obliczone dla 2. i 3. harmonicznej wykazują zależności częstotliwościowe typowe dla filtrów dolnoprzepustowych.

Potwierdzenie użyteczności przedstawionej metodyki pomiarowej w pomiarach ilościowych wymaga analizy czułości mierzonych sygnałów na właściwości cieplne próbki, których wpływ przejawia się, m. in. w zmianach występującego we wzorach (8.6)-(8.9) oporu

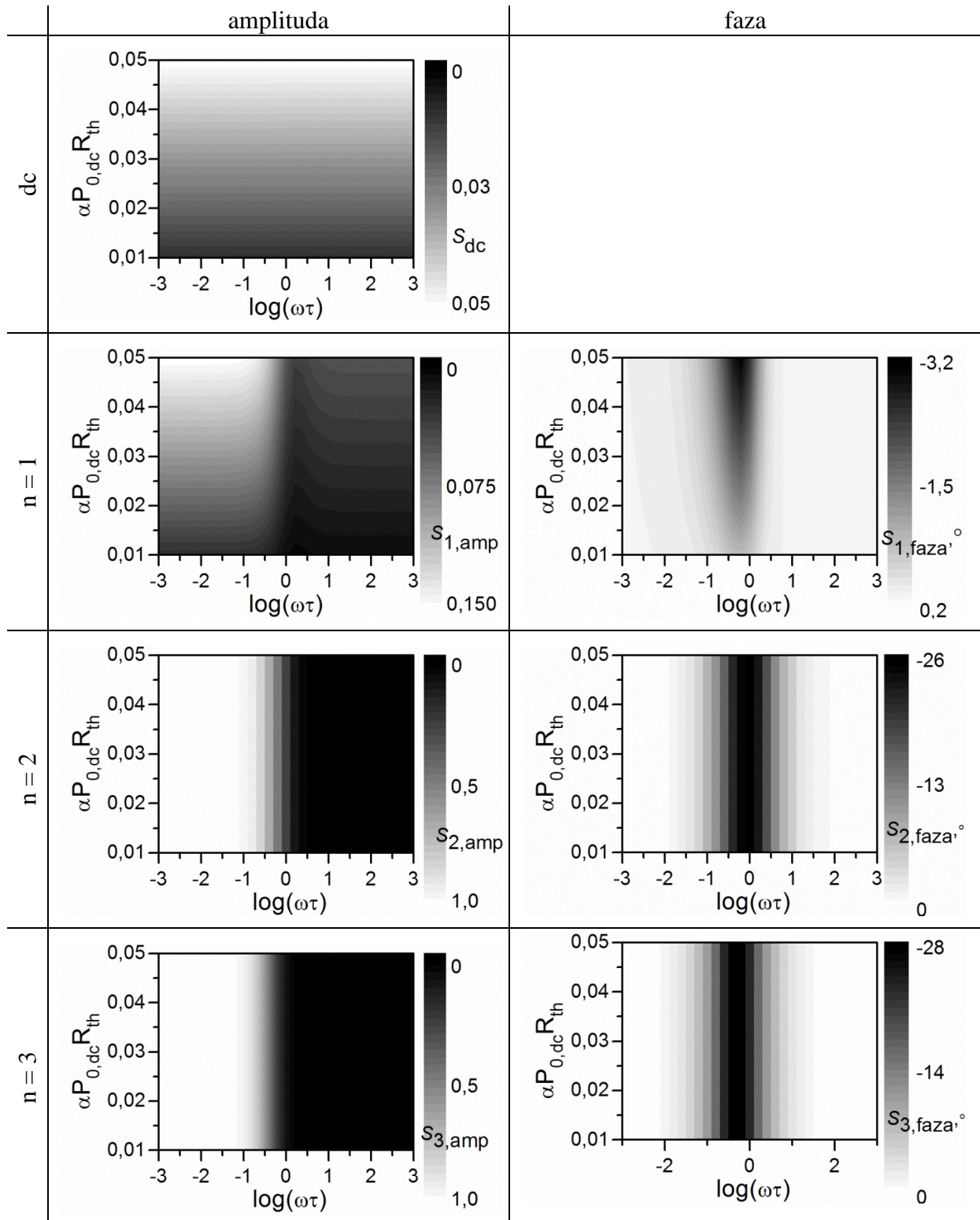
cieplnego  $R_{th}$ . Czułość może w tym wypadku być zdefiniowana jako pochodna mierzonych sygnałów po  $R_{th}$ . Dla składowej stałej oraz amplitud i faz kolejnych harmonicznich spadku napięcia na sondzie czułość opisywana jest poprzez wyrażenia [110]:

$$S_{dc/n,amp} = \frac{R_{th}}{\lim_{\omega\tau \rightarrow 0} |U_{dc/n,amp}|} \frac{d(|U_{dc/n,amp}|)}{dR_{th}}, \quad (8.11)$$

$$S_{n,faza} = R_{th} \frac{d(\text{atan}(\text{Im}[U_n]/\text{Re}[U_n]))}{dR_{th}}. \quad (8.12)$$

Na rysunku 32 pokazano zależność czułości składowej stałej napięcia na sondzie oraz amplitudy i fazy składowych zmiennych od parametrów bezwymiarowych  $\omega\tau$  i  $\alpha P_{0,dc} R_{th}$ . Analiza zmian czułości przedstawionych na rysunku 32 pozwala stwierdzić, że czułość składowej stałej rośnie wraz ze wzrostem parametru  $\alpha P_{0,dc} R_{th}$  i praktycznie nie zależy od  $\omega\tau$ . Na wykresie czułości amplitudy wszystkich składowych harmonicznich daje się zauważyć dwa obszary w dziedzinie częstości. Dla wszystkich harmonicznich czułość jest większa dla  $\omega\tau \ll 1$ . Dla  $\omega\tau \gg 1$  czułość spada do wartości bliskiej zera dla 1. harmonicznej oraz do zera dla 2. i 3. harmonicznej. W przedziale niskich częstotliwości czułość amplitudy 1. harmonicznej jest trzykrotnie większa od czułości składowej stałej. Czułości amplitudy 2. i 3. harmonicznej są maksymalne i równe 1,0 w przedziale niskich częstotliwości. Jest to wartość znacznie przewyższająca czułości składowej stałej i 1. harmonicznej w tym przedziale częstotliwości. Jest to związane z proporcjonalnością sygnałów spadku napięcia dla 2. i 3. harmonicznej do  $R_{th}$  (równania (8.8) i (8.9)). Czułość fazy sygnału jest maksymalna w pobliżu  $\omega\tau = 1$  i pozostaje niezerowa w innych zakresach częstości jedynie dla 1. harmonicznej. Należy zauważyć, że zależność sygnałów fazowych od właściwości cieplnych jest odwrotna niż w przypadku sygnałów amplitudy – faza maleje wraz ze wzrostem  $R_{th}$ . Podobnie jak w przypadku sygnałów amplitudy, czułość związana z sygnałami fazy 2. i 3. harmonicznej jest znacznie większa niż w przypadku składowej stałej oraz 1. harmonicznej.





Rysunek 32. Czułość składowej stałej oraz amplitudy i fazy składowych harmoniczných napięć na zmiany parametru  $\alpha P_{0,dc} R_{th}$  w funkcji  $\omega\tau$ . Obliczenia przeprowadzono dla  $\eta = 20$ .

Z powyższej analizy wynika, że 2. i 3. harmoniczna są bardziej czułe na zmiany warunków wymiany ciepła między sondą i próbką, więc teoretycznie eksperymenty oparte na analizie wyższych harmonicznych powinny być preferowane przy opracowaniu metod pomiarowych. Należy jednak pamiętać, że amplitudy wyższych harmonicznych są znacznie mniejsze w porównaniu ze składową stałą oraz amplitudą 1. harmonicznej. W rozpatrywanym przykładzie stosunki sygnałów wynoszą  $U_{1,rms}/U_{2,rms} = 133$ , a  $U_{1,rms}/U_{3,rms} = 16\ 000$ . Z tego powodu rejestracja wyższych składowych może być praktycznie trudna. Dodatkowym ograniczeniem jest również konieczność znacznie dłuższego uśredniania sygnału przy rejestracji wyższych harmonicznych przez woltomierze homodynamiczne. Zatem praktyczna realizacja metod opartych na pomiarze 2. lub 3. harmonicznej, dla małej amplitudy składowej sygnału zasilającego sondę, może być trudna.

Na podstawie równań (8.6) oraz (8.7), wyrażenia opisujące sygnały związane z oporem statycznym i dynamicznym sondy mają postać:

$$R_s = \frac{U_{dc}}{I_{dc}} = R_0 \left[ 1 + \frac{\alpha P_{0,dc} R_{th}}{\eta^2} \left( \eta^2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{1+\omega^2 \tau^2} \right) \right], \quad (8.13)$$

$$R_d = \frac{\sqrt{2} U_{1,rms}}{I_{ac}} = R_0 \left[ 1 + \frac{\alpha P_{0,dc} R_{th}}{\eta^2} \left( \eta^2 + \frac{1}{2} + \frac{2\eta^2}{1+j\omega\tau} + \frac{1}{4(1+2j\omega\tau)} \right) \right]. \quad (8.14)$$

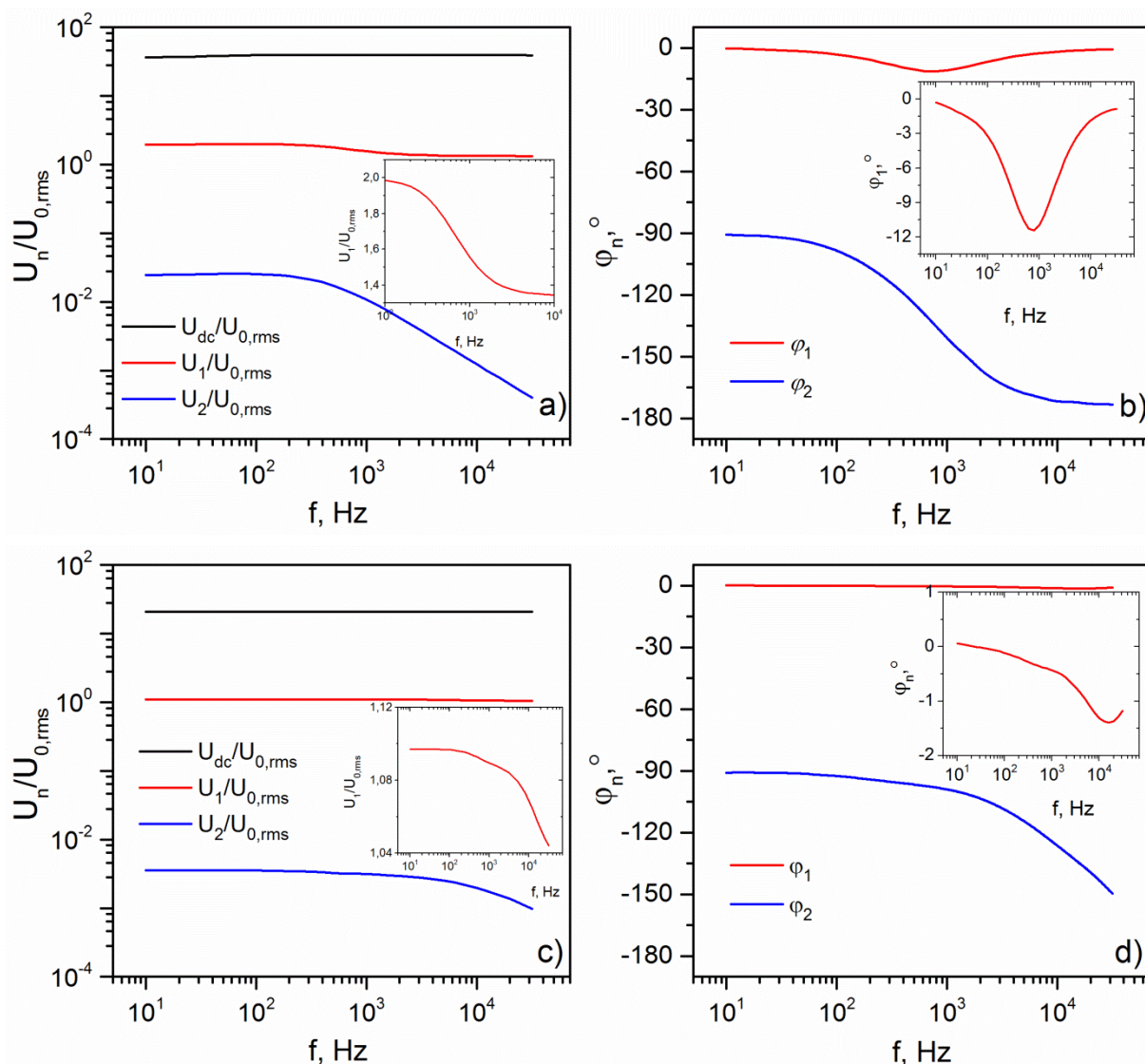
W granicy  $\omega\tau \ll 1$  i dla  $\eta = 20$  porównanie zmian tych oporów daje wartość  $(R_d - R_0)/(R_s - R_0) = 2,99$ . Określa ona wzrost czułości pomiarów przy wykorzystaniu oporu dynamicznego w porównaniu z pomiarami opartymi na wyznaczaniu oporu statycznego. W granicy  $\eta \rightarrow \infty$  stosunek ten dąży do wartości 3,0, co jest zgodne z przewidywaniami przeprowadzonymi na podstawie równania (8.2).

### 8.3. Wyniki eksperymentalne

W pomiarach wykorzystano układ pomiarowy A (rysunek 4). Sonda zasilana była sumą prądu stałego, z wewnętrznego źródła woltomierza homodynamicznego, z nałożoną niewielką składową zmienną, z generatora funkcyjnego. Do pomiaru składowej stałej napięcia na sondzie oraz 1. 2. i 3. harmonicznej składowej zmiennej wykorzystano, odpowiednio, multimetr cyfrowy oraz woltomierz homodynamiczny.

Pierwsza grupa pomiarów miała na celu sprawdzenie poprawności modelu zaproponowanego w podrozdziale 8.2 oraz analizę przydatności zaproponowanej metody pomiarowej do badania właściwości cieplnych. Pomiary przeprowadzono zarówno dla nanosondy cieplnej jak i dla sondy z drutem Wollastona. Pomiary wykonano dla  $\eta = 20$  ( $I_{dc} = 1,8$  mA,  $I_{ac} = 0,09$  mA dla nanosondy cieplnej oraz  $I_{dc} = 75$  mA,  $I_{ac} = 3,7$  mA dla sondy Wollastona). Pomiary wykorzystujące sondę Wollastona miały na celu weryfikację zaproponowanego modelu teoretycznego. Eksperymenty z wykorzystaniem nanosond cieplnych miały na celu pokazanie przydatności zaproponowanej metody pomiarowej w pomiarach ilościowych właściwości cieplnych. Zależności częstotliwościowe składowych napięć na sondzie zmierzone dla sondy Wollastona oraz nanosondy cieplnej przedstawiono na rysunku 33. Wszystkie wielkości zostały unormowane do wartości  $U_{0,rms}$ , tj. dla sondy zasilanej jedynie prądem stałym ( $I_{ac} = 0$ ). Amplituda sygnału 3. harmonicznej była bardzo niska, skutkiem czego pomiar amplitudy i fazy z odpowiednią dokładnością nie był możliwy.





Rysunek 33. Unormowane wartości amplitudy i fazy składowych napięcia na sondzie w funkcji częstotliwości składowej zmiennej prądu zasilającego zmierzone dla (a,b) sondy Wollastona i (c,d) nanosondy cieplnej. Na wewnętrznych wykresach powiększono zależności zmierzone dla 1. harmonicznej.

Porównując wykresy z rysunków 31 i 33 można stwierdzić, że zgodność modelu teoretycznego z wynikami eksperymentów jest satysfakcjonująca. Wyniki uzyskane dla nanosondy cieplnej wykazują niewielką rozbieżność charakterystyk w obszarze częstotliwości niższych od częstotliwości granicznej, jednak wykorzystanie cieplnej funkcji przejścia opisanej równaniem (8.10) w tym wypadku można przyjąć jako pierwsze przybliżenie układu rzeczywistego. Częstotliwości graniczne dla sondy Wollastona oraz nanosondy cieplnej wynoszą, odpowiednio, około 600 Hz oraz 10 kHz. Amplituda sygnału 2. harmonicznej jest mniejsza od amplitudy 1. harmonicznej o więcej niż dwa rzędy wielkości. W pobliżu częstotliwości granicznych obserwowane jest minimum w sygnale fazy 1. harmonicznej.

Analiza zjawisk związanych z transportem ciepła w układzie sonda-próbka wskazuje, że ilość ciepła odprowadzanego z sondy do próbki, w porównaniu z całkowitą ilością ciepła odprowadzanego do otoczenia sondy, jest niewielka. Metoda pomiaru przewodności cieplnej

wykorzystująca nanosondy cieplne powinna być zatem bardzo czuła na zmiany  $R_{th}$ . Z drugiej strony, wielkości  $U_{0,rms}$  oraz  $P_{0,dc}$ , występujące w równaniach (8.6) - (8.9), zależą od oporu sondy  $R_0$ , który z kolei zależy od temperatury otoczenia. Z punktu widzenia praktycznej realizacji pomiaru, ważne jest zatem znalezienie metody analizy, która pozwoli na minimalizację wpływu czynników zewnętrznych, np. długoczasowych zmian temperatury otoczenia, wahań mocy układu zasilającego itp. Rozwiązaniem tego problemu, przedstawionym w rozdziale 7 niniejszej pracy, jest przyjęcie sygnału zmierzonego dla sondy w powietrzu, jako sygnału odniesienia.

Na podstawie analizy równań (8.13) i (8.14), różnica między oporem dynamicznym i statycznym, w granicy niskich częstotliwości ( $\omega\tau \rightarrow 0$ ), jest wprost proporcjonalna do  $R_{th}$  [110]:

$$R_d - R_s = \frac{\alpha P_{0,dc} R_0 R_{th}}{\eta^2} \left( \frac{2\eta^2}{1+j\omega\tau} + \frac{1}{4(1+2j\omega\tau)} - \frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \right). \quad (8.15)$$

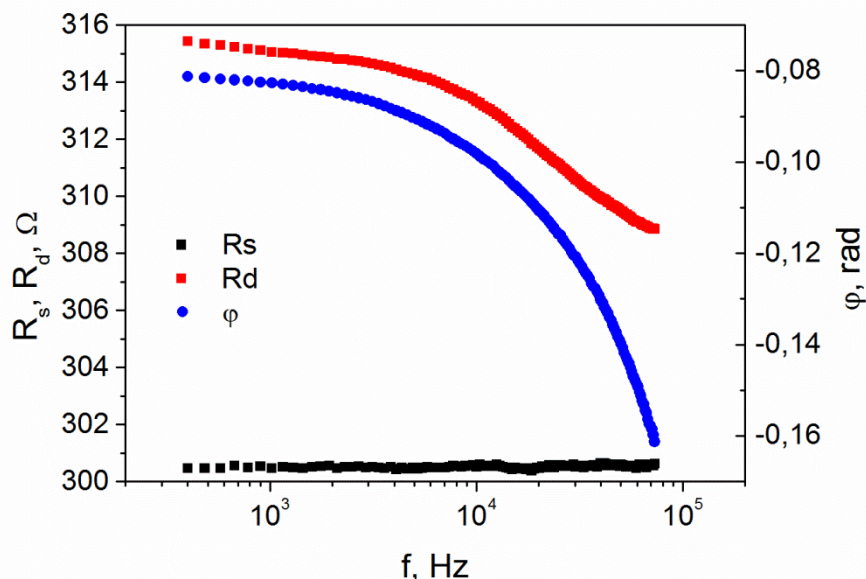
Optymalną kombinacją sygnałów pozwalającą na zminimalizowanie wpływu otoczenia na pomiar jest zatem stosunek różnic oporu dynamicznego i statycznego, zmierzony dla sondy w kontakcie z próbką  $(R_d - R_s)_s$  i dla sondy w powietrzu  $(R_d - R_s)_a$ . W granicy niskich częstotliwości ( $\omega\tau \rightarrow 0$ ) jest on równy stosunkowi efektywnych oporów cieplnych pomiędzy sondą i otoczeniem w obydwu przypadkach [110]:

$$\frac{(R_d - R_s)_s}{(R_d - R_s)_a} = \frac{R_{th,s}}{R_{th,a}}. \quad (8.16)$$

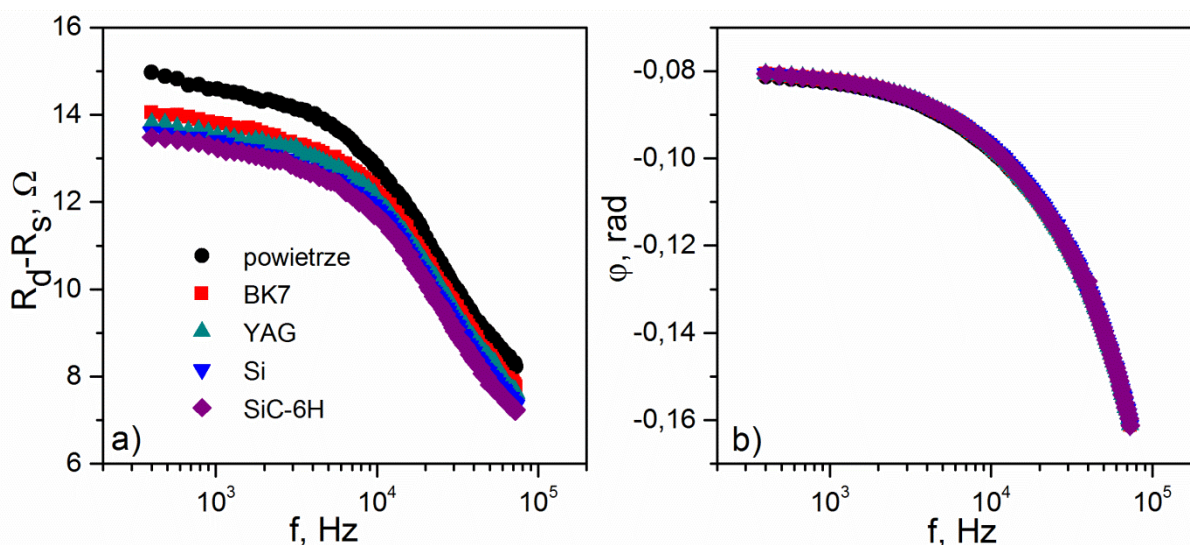
Kolejna grupa pomiarów miała na celu analizę wpływu różnych parametrów na wartości oporu statycznego, dynamicznego oraz fazy sygnału dla sondy w powietrzu i w kontakcie z różnymi materiałami wzorcowymi. Badano wpływ częstotliwości modulacji składowej zmiennej oraz natężenia prądu składowej stałej sygnału zasilającego sondę. Rysunek 34 przedstawia zależność oporu statycznego, dynamicznego oraz fazy od częstotliwości składowej zmiennej sygnału podawanego na sondę dla sondy w powietrzu. Pomiary wykonano dla  $\eta = 20$  ( $I_{dc} = 1,0$  mA,  $I_{ac} = 0,05$  mA). Częstotliwość modulacji zmieniała się w zakresie od 400 Hz do 73 kHz. Analiza danych przedstawionych na rysunku 34 pozwala stwierdzić, że opór dynamiczny jest czuły na zmiany częstotliwości i jego wartości są większe, w porównaniu do wartości oporu statycznego, w całym zakresie rejestrowanych częstotliwości. Dla bardzo wysokich częstotliwości (znacznie powyżej mierzonego zakresu) różnica sygnałów  $R_d - R_s$  zmierza do zera. Sygnał fazowy również wykazuje silną zależność od częstotliwości. Analogiczne pomiary powtórzone dla sondy będącej w kontakcie z czterema materiałami wzorcowymi oraz dla sondy w powietrzu (rysunek 35). Pomiary wykonano dla  $\eta = 20$ , jednak zwiększono wartość natężenia prądu składowej stałej ( $I_{dc} = 1,5$  mA,  $I_{ac} = 0,075$  mA), w celu zwiększenia czułości pomiaru na właściwości cieplne.

Na rysunku 35 pokazano zależność różnicy oporów dynamicznego i statycznego  $R_d - R_s$  oraz fazy w funkcji częstotliwości modulacji sygnału zasilającego. Poniżej częstotliwości odcięcia (ok. 10 kHz) układ pracuje w trybie izotermicznym i wpływ właściwości cieplnych próbek na rejestrowany sygnał jest dobrze widoczny. Powyżej częstotliwości odcięcia następuje przejście do trybu adiabatycznego, wpływ właściwości cieplnych maleje i dla bardzo wysokich częstotliwości jest praktycznie niewidoczny. Zależność sygnału fazowego

od właściwości cieplnych próbki jest niewielka i maskowana przez zmiany wywołane zmianami częstotliwości.

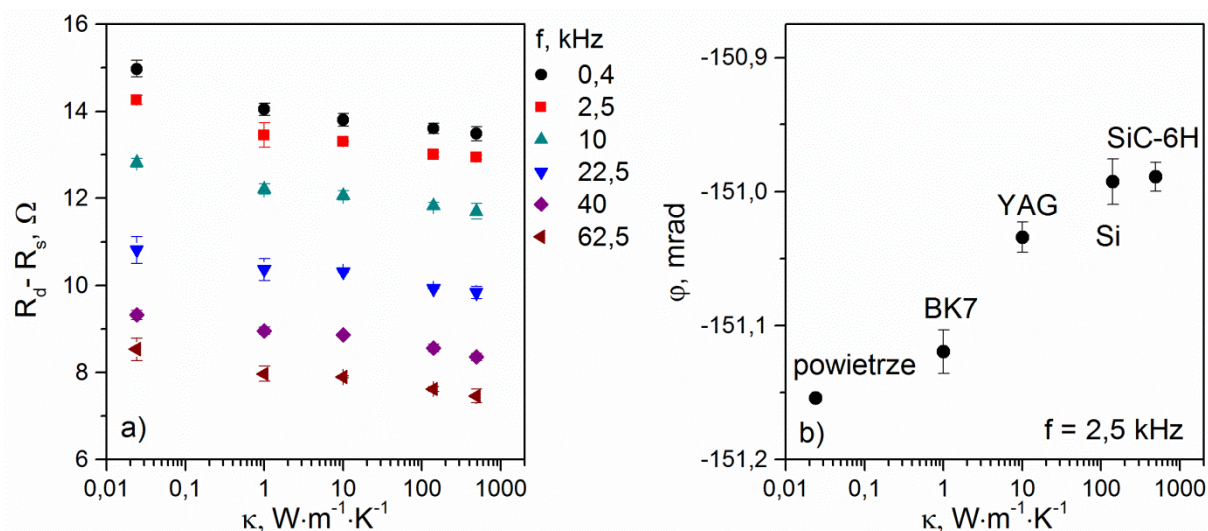


Rysunek 34. Opór statyczny, dynamiczny oraz faza sygnału dla sondy znajdującej się w powietrzu w funkcji częstotliwości modułacji składowej zmiennej sygnału zasilającego.



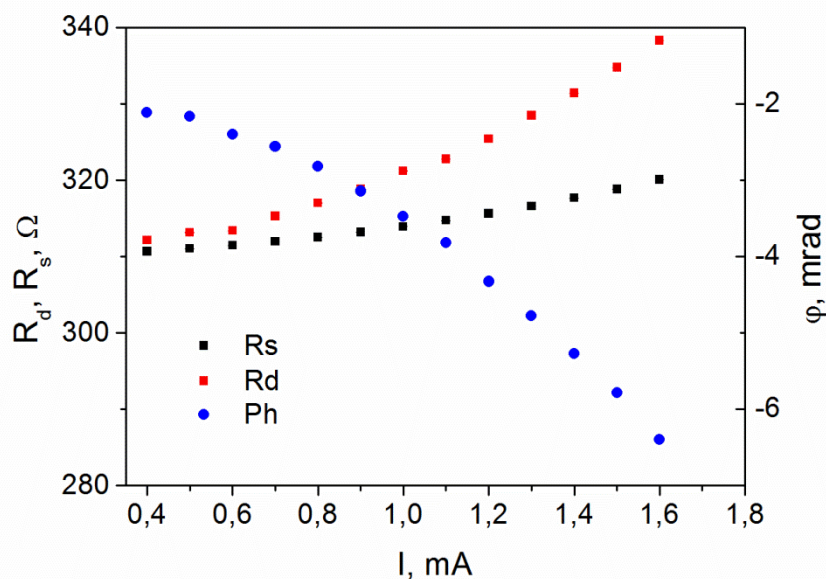
Rysunek 35. (a) Różnica oporu dynamicznego i statycznego oraz (b) faza składowej zmiennej sygnału sondy w funkcji częstotliwości modułacji sygnału zasilającego zmierzone dla materiałów wzorcowych.

Wpływ właściwości cieplnych próbek jest dużo bardziej widoczny w przypadku przedstawienia sygnałów z rysunku 35 dla konkretnych wartości częstotliwości. Na rysunku 36(a) pokazano zależność różnicy  $R_d - R_s$  dla kilku wybranych częstotliwości i różnych próbek. Widać, że różnica ta maleje wraz ze wzrostem częstotliwości składowej zmiennej prądu, ale nawet dla wysokich częstotliwości jej zależność od przewodności cieplnej próbki jest monotoniczna. Na rysunku 36(b) przedstawiono zależność fazy sygnału od przewodności cieplnej próbek, zarejestrowaną dla częstotliwości 2,5 kHz. Zmiany fazy są niewielkie, ale obserwowalne.



Rysunek 36. Zależność (a) różnicy oporu dynamicznego i statycznego dla kilku wybranych częstotliwości oraz (b) fazy sygnału sondy dla częstotliwości 2,5 kHz w funkcji przewodności cieplnej próbek.

Sprawdzono również, jak różnica  $R_d - R_s$  i faza składowej zmiennej sygnału sondy zależą od natężenia składowej stałej prądu sygnału zasilającego (rysunek 37).



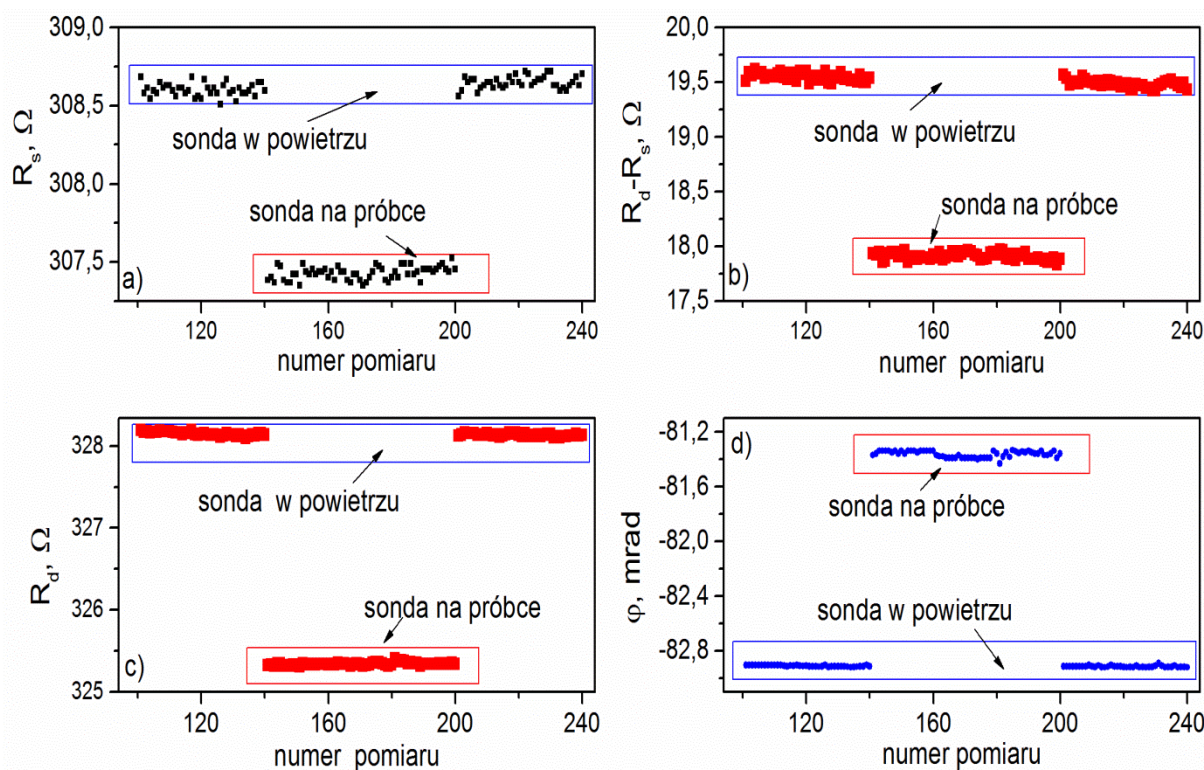
Rysunek 37. Różnica oporu dynamicznego i statycznego oraz faza sygnału sondy w funkcji natężenia prądu składowej stałej sygnału zasilającego, zmierzone dla sondy znajdującej się w powietrzu. Pomiary wykonano dla częstotliwości modulacji składowej zmiennej 320 Hz.

Pomiary wykonano dla sondy znajdującej się w powietrzu i wartości natężenia prądu z zakresu od 0,4 - 1,6 mA. Dla niskich wartości natężenia prądu nieliniowość układu powodująca różnice w wartościach oporu dynamicznego i statycznego jest niezauważalna. Różnica ta rośnie wraz ze wzrostem natężenia składowej stałej prądu. Wartość fazy sygnału maleje wraz ze wzrostem natężenia prądu.

W kolejnej grupie badań wykonano pomiary ilościowe dla pięciu materiałów wzorcowych o wartościach przewodności cieplnej od  $1,0 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  do  $490 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . Pomiary wykonano



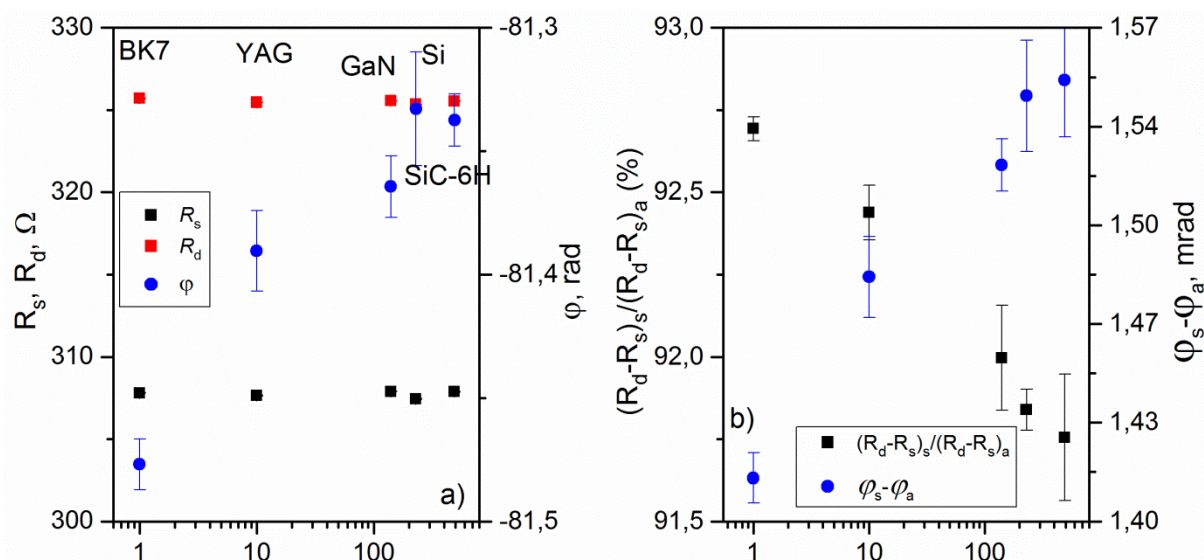
dla  $\eta = 20$  ( $I_{dc} = 1,5$  mA,  $I_{ac} = 0,075$  mA). Częstotliwość modulacji składowej zmiennej sygnału podawanego na sondę wynosiła 320 Hz. Dla każdej z próbek zmierzono wartość oporu statycznego, dynamicznego oraz fazy sygnału sondy dla sondy w powietrzu oraz w kontakcie w próbką. Pomiar powtórzono dla 3 różnych miejsc na powierzchni każdej z próbek. Przykładowy przebieg zmian rejestrowanych sygnałów dla próbki azotku galu przedstawiono na rysunku 38.



Rysunek 38. Przykładowa seria pomiarowa (3 x 20 powtórzeń) (a) wartości oporu statycznego, (c) dynamicznego oraz (d) fazy sygnału dla sondy znajdującej się w powietrzu oraz w kontakcie z próbką azotku galu. Przedstawiono również (b) różnicę pomiędzy oporem dynamicznym i statycznym obliczoną dla zarejestrowanych sygnałów.

Względna zmiana wartości oporu dynamicznego przy podejściu do próbki wynosi ok. 3  $\Omega$  i jest prawie trzykrotnie większa od odpowiadającej jej zmiany oporu statycznego - ok. 1,1  $\Omega$ . Można również zauważyć, że zmiany fazy związane z uzyskaniem kontaktu z próbką mają przeciwny znak niż zmiany oporu statycznego i dynamicznego. Wyniki te są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi przedstawionymi w podrozdziale 8.2.

Dla zarejestrowanych przebiegów obliczono wartości średnie oporu statycznego, dynamicznego oraz przesunięcia fazowego sygnału sondy w kontakcie z materiałami wzorcowymi. Wyniki przedstawiono na rysunku 39(a). Zależność wartości oporu statycznego oraz dynamicznego od przewodności cieplnej próbek jest niewielka. Można zauważyć niewielki spadek wartości oporu dynamicznego wraz ze wzrostem przewodności cieplnej próbek, jednak zmiany te są maskowane przez zmiany temperatury otoczenia. Dla oporu statycznego trudno jest zaobserwować wyraźną zależność od przewodności cieplnej próbek. Jedynie faza składowej zmiennej wykazuje wyraźną zależność od przewodności cieplnej.



Rysunek 39. (a) Wartości oporu statycznego, dynamicznego oraz faza sygnału sondy w kontakcie z materiałami wzorcowymi bez odniesienia do sygnału w powietrzu oraz (b) stosunek różnic oporów dynamicznego i statycznego obliczony wg wzoru (8.16) i różnica faz sygnałów sondy w kontakcie z próbką i w powietrzu w funkcji przewodności cieplnej próbek.

Wpływ parametrów cieplnych próbek na mierzony sygnał jest znacznie lepiej widoczny dla stosunku różnic oporu dynamicznego i statycznego obliczonego dla sondy w kontakcie z próbką oraz w powietrzu, opisany równaniem (8.16). Jak wynika z równania (8.15), różnica oporu dynamicznego i statycznego w granicy niskich częstotliwości jest wprost proporcjonalna do oporu cieplnego próbki dla transportu ciepła między sondą i otoczeniem. Opór ten zależy, między innymi, od przewodności cieplnej próbki. Unormowanie różnicy oporów do sygnału zmierzonego w powietrzu pozwala z kolei na zniwelowanie wpływu niestabilności temperatury otoczenia podczas pomiarów. Wyniki takiej analizy przedstawiono na rysunku 39(b). Przedstawiono na nim również zmiany fazy sygnału odniesione do fazy zmierzonej dla sondy w powietrzu. Korelacja obydwu wielkości z przewodnością cieplną materiałów wzorcowych jest wyraźnie widoczna. Poprawa korelacji sygnałów z przewodnością cieplną próbek widoczna na rysunku 39(b) w stosunku do wyników przedstawionych na rysunku 39(a) wynika ze zmian czułości mierzonych sygnałów na efektywny opór cieplny  $R_{th}$ . Dla sygnału związanego z oporem statycznym czułość ta wynosi 0,05, a dla oporu dynamicznego 0,15 [110].

#### 8.4. Wnioski

Analiza sygnałów mierzonych za pomocą sondy zasilanej prądem stałym z dodaną niewielką składową zmienną, przedstawiona w niniejszym rozdziale pokazuje, że metoda pomiarowa, oparta na jednoczesnym pomiarze oporu dynamicznego i statycznego sondy może być użyteczna w badaniach właściwości cieplnych. Opracowana metoda pomiarowa ma wiele zalet w porównaniu z metodami standardowymi. Polegają one na połączeniu korzyści wynikających z ogrzewania sondy prądem stałym (stabilność mechaniczna sondy, łatwość wyboru punktu pracy) z zaletami pomiarów zmiennoprądowych (wyższa czułość w związku z wykorzystaniem detekcji homodynowej). Wykazano, że sygnał związany z oporem dynamicznym sondy jest prawie trzykrotnie bardziej czuły na właściwości cieplne próbki, niż

sygnał związany z oporem statycznym. Czulość sygnału związanego z różnicą oporów dynamicznego i statycznego na opór cieplny  $R_{th}$  wynosi 1,00. Z punktu widzenia praktycznej realizacji pomiaru, wykorzystanie detekcji homodynamicznej do rejestracji sygnałów składowej zmiennej pozwala na uzyskanie większej czulości oraz lepszego stosunku sygnału do szumu. Ponadto, pomiar sygnału związanego z oporem dynamicznym na pierwszej harmonicznej wymaga krótszej stałej czasowej w porównaniu z sygnałami wyższych harmonicznych, co skraca czas trwania pomiaru. Dodatkową korzyść stanowi fakt, że sonda cieplna grzana jest przede wszystkim przez składową stałą, a niewielka amplituda składowej zmiennej nie powoduje termicznych drgań sondy. Jednocześnie przedstawiony sposób analizy wyników pomiarów, w którym sygnał mierzony dla sondy w powietrzu stanowi odniesienie dla sygnału zmierzonego w kontakcie z próbką, pozwala zminimalizować wpływ niestabilności warunków pomiaru na wynik.

Przedstawiona w niniejszym rozdziale metoda pomiarowa, oparta na jednoczesnym pomiarze oporu dynamicznego i statycznego sondy może być wykorzystywana zarówno w obrazowaniu właściwości cieplnych jak i w pomiarach ilościowych. W kolejnym rozdziale przedstawiono przykłady wykorzystania zaproponowanej metody pomiarowej w badaniach jakościowych oraz ilościowych mikro- i nanostruktur.

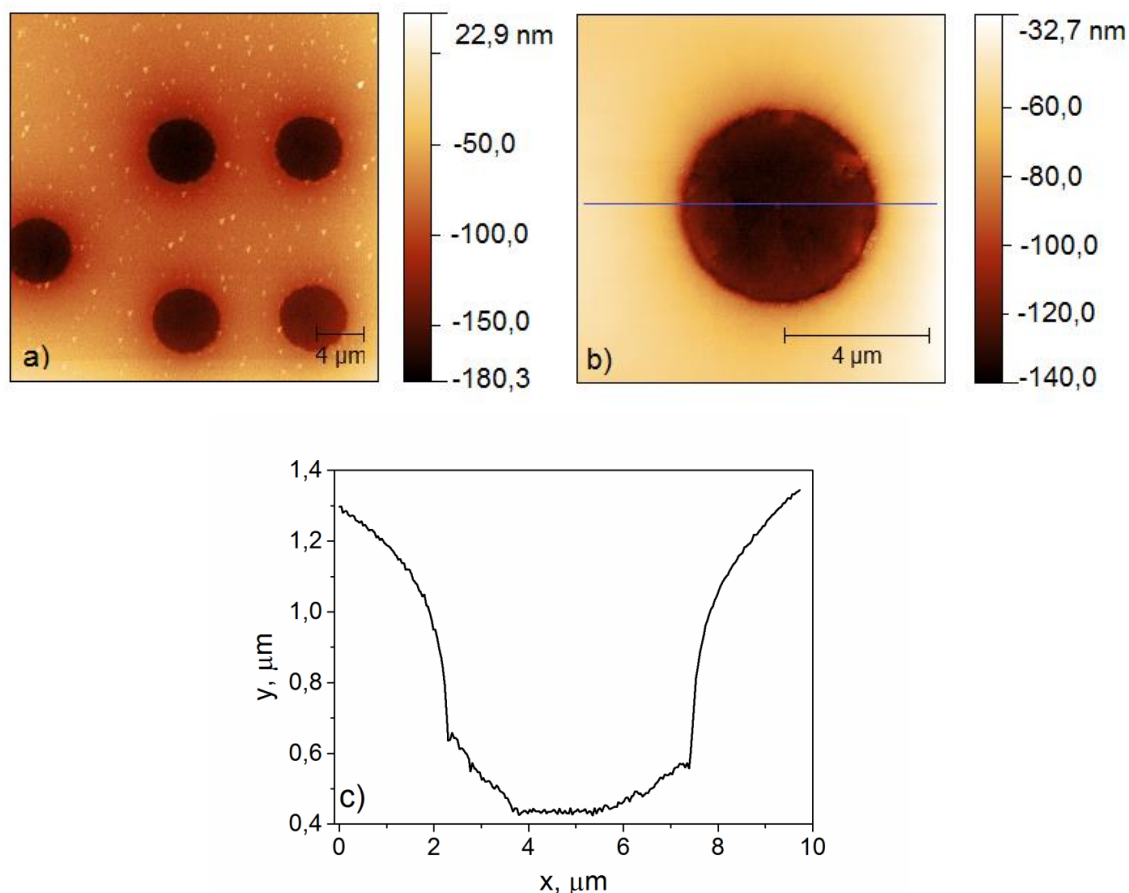


## 9. Przykłady zastosowania nowej metody pomiarowej w badaniach właściwości cieplnych mikro- i nanostruktur

W niniejszym rozdziale przedstawiono przykłady wykorzystania opracowanej metody pomiarowej w badaniach jakościowych oraz ilościowych mikro- i nanostruktur. Metoda została wykorzystana zarówno do obrazowania właściwości cieplnych badanych struktur, jak i w pomiarach ilościowych, do wyznaczenia przewodności cieplnej. Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale zostały opublikowane w pracach [110-112].

### 9.1. Obrazowanie właściwości cieplnych struktur TSV

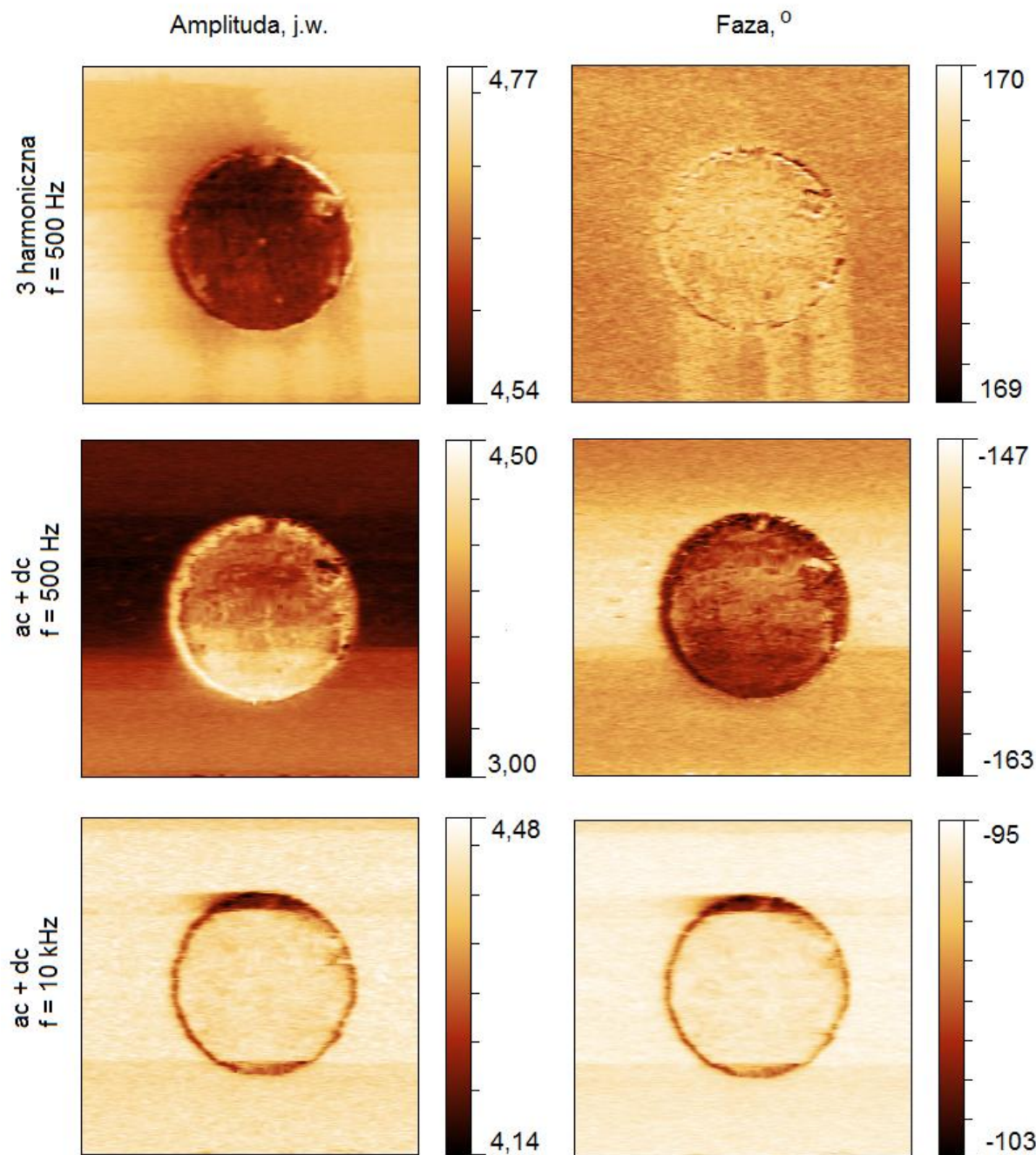
Opracowaną metodę pomiarową wykorzystano do obrazowania właściwości cieplnych struktury TSV. Struktury wykonane w technologii TSV wykorzystywane są w trójwymiarowych układach elektronicznych o wysokim stopniu integracji, do budowania połączeń elektronicznych pomiędzy kolejnymi warstwami układu. Połączenia realizowane są poprzez walcowe piny, wykonane z materiału przewodzącego. Szczegółowy opis technologii wytwarzania oraz budowy struktur TSV opisano w pracach [113, 114]. Obrazy AFM powierzchni badanej struktury oraz profil powierzchni dla pojedynczego walca przedstawiono na rysunku 40.



Rysunek 40. (a) 30 x 30  $\mu\text{m}^2$  obraz AFM powierzchni struktury TSV, (b) 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  obraz AFM pojedynczego pinu struktury TSV oraz (c) profil powierzchni wykonany wzdłuż zaznaczonej linii.

Badana struktura składała się z podłoża z krzemu, w którym osadzono układ walców, wykonanych z miedziowej pasty przewodzącej. Pojedynczy walec ma średnicę około 4  $\mu\text{m}$  i jest osadzony na głębokości około 0,6  $\mu\text{m}$  poniżej poziomu podłoża.

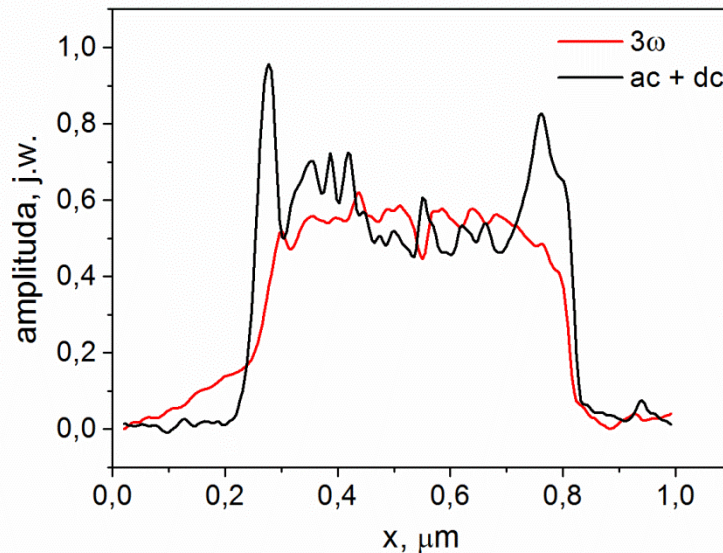
Do obrazowania właściwości cieplnych struktury TSV wykorzystano układ pomiarowy A (rysunek 4). Obrazowanie wykonano wykorzystując dwie metody pomiarowe: standardową metodę  $3\omega$  oraz nową metodę, w której sonda zasilana jest sumą prądu stałego z nałożoną niewielką składową zmienną (ac+dc). W przypadku metody  $3\omega$  amplituda prądu zasilającego sondę wynosiła 1,8 mA, a jego częstotliwość 500 Hz. Obrazowanie z wykorzystaniem nowej metody pomiarowej wykonano dla  $\eta = 20$  ( $I_{\text{dc}} = 1,7 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{ac}} = 0,085 \text{ mA}$ ), dla dwóch częstotliwości modulacji składowej zmiennej: 500 Hz i 10 kHz. W obu przypadkach do obrazowania wykorzystano amplitudę oraz fazę składowej zmiennej sygnału spadku napięcia na sondzie. Obrazy cieplne wykonano przy prędkości skanowania równej 0,2 Hz oraz dla stałej czasowej woltomierza homodynowego równej 10 ms. Wyniki przedstawiono na rysunku 41. Obszar wewnątrz walca, wykonany z miedzi, charakteryzuje się wyższą wartością przewodności cieplnej niż podłoże wykonane z krzemu. Analiza wyników przedstawionych na rysunku 41 pozwala stwierdzić, że różnice dla sygnałów zarejestrowanych wewnątrz i na zewnątrz cylindra są wyraźnie widoczne w obrazach wykonanych za pomocą obu metod, zarejestrowanych dla częstotliwości modulacji 500 Hz. Dla tej częstotliwości sonda pracuje z trybie izotermicznym, w którym wpływ właściwości cieplnych na mierzony sygnał jest dobrze widoczny. Porównując obrazy zarejestrowane dla częstotliwości modulacji 500 Hz należy jednak zauważyć, że względne zmiany sygnałów przy przejściu od obszaru dobrze przewodzącego (wnętrze walca) do podłoża struktury są znacznie większe dla obrazów wykonanych metodą ac+dc. Również granice pomiędzy tymi dwoma obszarami są bardziej wyraziste. Co więcej, w metodzie ac+dc zmiany sygnału są jednakowo dobrze widoczne na obrazie amplitudy oraz fazy, podczas gdy kontrast w obrazie fazowym zarejestrowanym przy pomocy metody  $3\omega$  jest słaby. W obrazach zarejestrowanych dla częstotliwości modulacji 10 kHz, różnice pomiędzy badanymi obszarami są znacznie mniej wyraźne. Częstotliwość 10 kHz odpowiada obszarowi przejściowemu pomiędzy trybem izotermicznym i adiabatycznym. W obrazach zarejestrowanych dla tej częstotliwości wyraźnie widoczna jest jedynie granica pomiędzy obszarami różniącymi się właściwościami cieplnymi. W celu otrzymania możliwie dużego kontrastu, do obrazowania właściwości cieplnych należy zatem stosować częstotliwości modulacji poniżej 10 kHz, odpowiadające trybowi izotermicznemu pracy sondy.



Rysunek 41.  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  obrazy SThM struktury TSV amplitudy i fazy uzyskane za pomocą metody  $3\omega$  dla częstotliwości modulacji 500 Hz oraz przy zasilaniu sondy sumą prądu zmiennego i stałego (ac+dc) dla częstotliwości modulacji 500 Hz i 10 kHz.

Na rysunku 42 przedstawiono profile cieplne wykonane na podstawie obrazów amplitudy zarejestrowanych za pomocą obu metod pomiarowych dla częstotliwości 500 Hz. Pomiar sygnałów wyższych harmonicznnych za pomocą woltomierza homodynowego wymaga dłuższej stałej czasowej. W przypadku pomiaru sygnałów cieplnych z określoną prędkością skanowania, zbyt wysoka wartość stałej czasowej może powodować uśrednianie rejestrowanych sygnałów w trakcie skanowania. Porównanie profili przedstawionych na rysunku 42 pozwala stwierdzić, że na profilu wykonanym na podstawie obrazu zarejestrowanego za pomocą metody ac+dc widocznych jest więcej szczegółów oraz że profil

ten jest ostrzejszy, zwłaszcza w obszarze granicznym. Zastosowanie nowej metody pomiarowej do obrazowania właściwości cieplnych pozwala zatem na uzyskanie lepszej rozdzielczości przestrzennej obrazów cieplnych w porównaniu do metod standardowych.



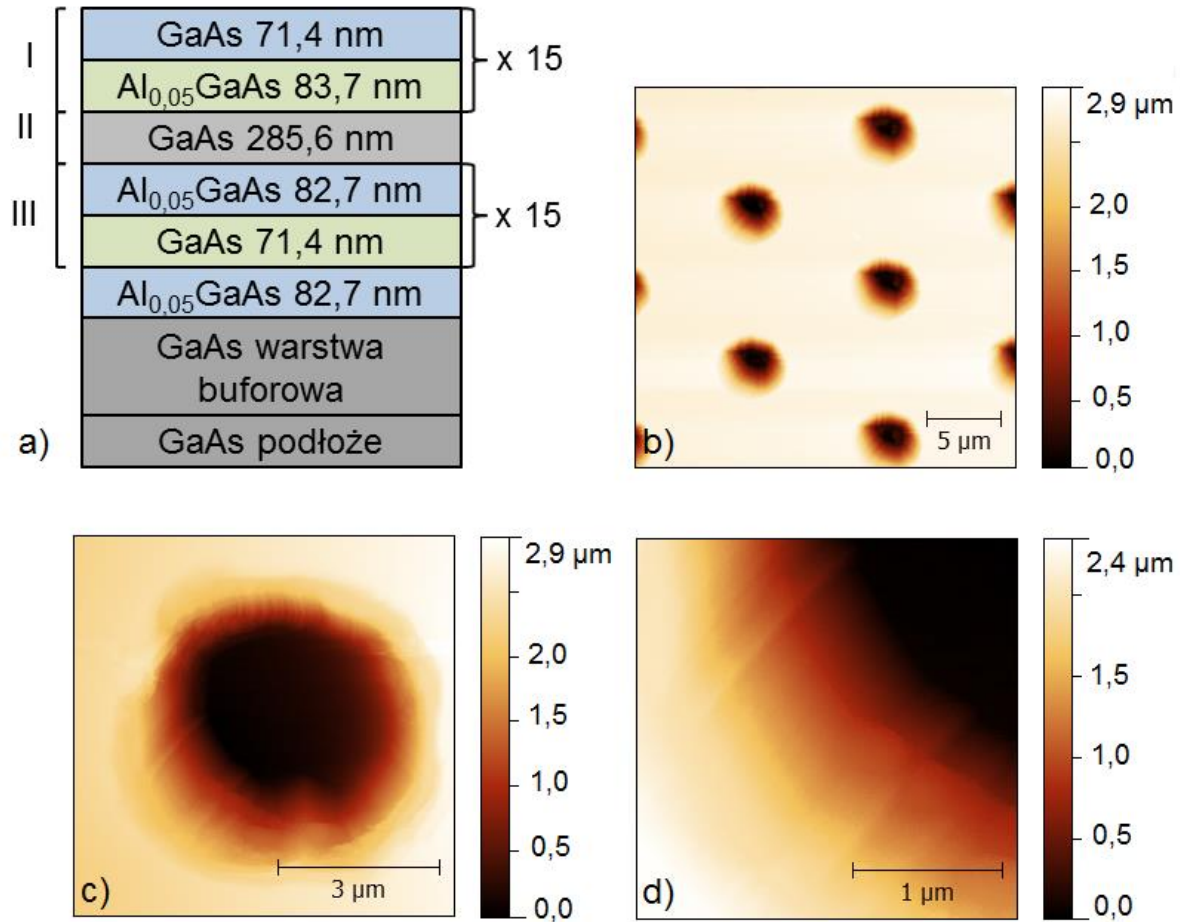
Rysunek 42. Profile cieplne wykonane na podstawie obrazów amplitudy zarejestrowanych dla częstotliwości modulacji 500 Hz za pomocą metody  $3\omega$  oraz metody ac+dc. W celu możliwości porównania obu profili, profil odpowiadający metodzie  $3\omega$  został odpowiednio odwrócony oraz oba profile przeskalowano.

## 9.2. Badanie barier cieplnych w wielowarstwowych strukturach fotonicznych

Kolejnym zastosowaniem nowej metody pomiarowej było jej wykorzystanie do badania barier cieplnych w wielowarstwowych strukturach fotonicznych. Krysztály fotoniczne są obecnie szeroko stosowane w nowoczesnych układach elektronicznych i fotonice, np. w laserach VCSEL. W typowych laserach VCSEL wykorzystywane są struktury złożone z cienkich warstw arsenku galu (GaAs) oraz roztworu stałego arsenku galu i arsenku aluminium ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ ). Urządzenia fotoniczne często pracują w podwyższonych temperaturach, zatem znajomość właściwości cieplnych materiałów i struktur wykorzystywanych w fotonice jest istotna z punktu widzenia ich prawidłowego funkcjonowania. Istnienie barier cieplnych, występujących pomiędzy kolejnymi warstwami struktury, również wpływa na wydajność cieplną urządzenia.

Badaną strukturę stanowił układ naprzemiennie ułożonych warstw GaAs/  $\text{Al}_{0,05}\text{GaAs}$ , co schematycznie przedstawiono na rysunku 43(a). Struktura składa się z dwóch serii 15 podwójnych naprzemiennie ułożonych warstw GaAs/ $\text{Al}_{0,05}\text{GaAs}$  (obszary I oraz II zaznaczone na schemacie) oddzielonych warstwą GaAs (obszar II). Na schemacie podano również grubości poszczególnych warstw. Szczegółowy opis budowy badanej struktury oraz proces jej wytwarzania opisano w pracy [115]. Struktura została poddana trawieniu jonowemu, skutkiem czego na jej powierzchni powstał układ kraterów wytrawionych w kierunku w głąb struktury, prostopadle do jej powierzchni. Na rysunku 43(b) przedstawiono obraz AFM powierzchni badanej struktury z widocznym układem kraterów. Rysunek 43(c) przedstawia obraz AFM pojedynczego krateru, 43(d) jego zbcze.



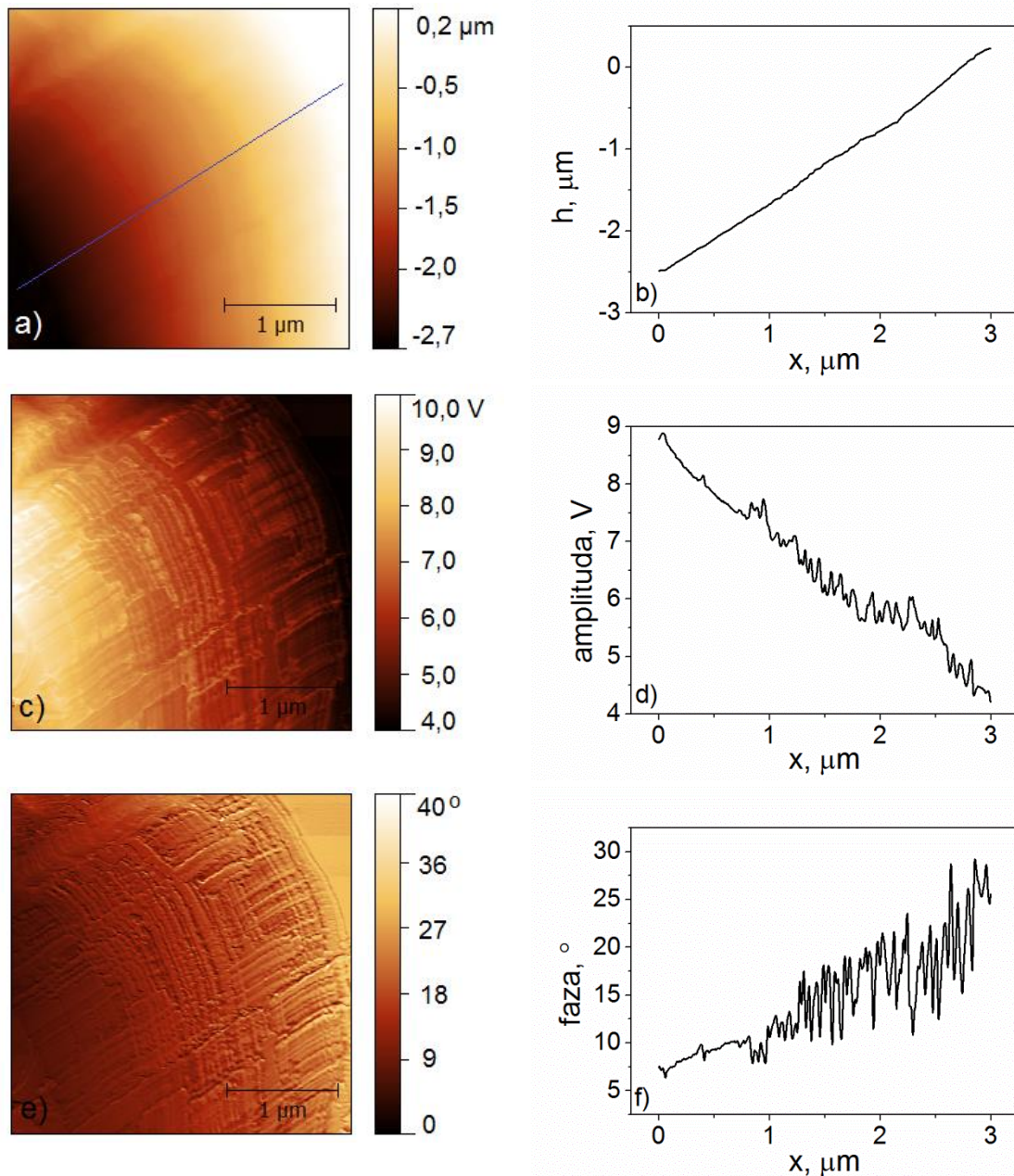


Rysunek 43. (a) Schemat budowy badanej struktury fotonicznej oraz grubości poszczególnych warstw. Badana struktura składa się z dwóch serii 15 podwójnych naprzemiennie ułożonych warstw GaAs/  $\text{Al}_{0,05}\text{GaAs}$  (obszary I oraz II) oddzielonych warstwą GaAs (obszar II), (b)  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  obraz AFM powierzchni badanej struktury z widocznym układem kraterów powstałych na skutek trawienia jonowego, (c)  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  obraz AFM pojedynczego krateru, (d)  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  obraz AFM wykonany na zboczu krateru.

Średnia odległość pomiędzy kraterami wynosi około  $10 \mu\text{m}$ , średnica krateru jest mniejsza niż  $5 \mu\text{m}$ , średnia głębokość kraterów wynosi około  $2,5 \mu\text{m}$ . Analiza obrazów przedstawionych na rysunku 43(b-d) pozwala stwierdzić, że badana powierzchnia jest gładka, a struktura warstwowa próbki nie jest widoczna na obrazach topografii. Na podstawie analiz obrazów AFM wykonanych dla kilku różnych kraterów, wybrano obszar odpowiedni do wykonania obrazowania właściwości cieplnych metodą SThM. Charakteryzuje się on niewielkim nachyleniem oraz gładką powierzchnią zbocza krateru, co pozwala na zminimalizowanie wpływu powierzchni na sygnał cieplny rejestrowany w trakcie skanowania.

Do obrazowania właściwości cieplnych badanej struktury wykorzystano układ pomiarowy B (rysunek 4), w którym sonda stanowiła jedno z ramion mostka Wheatstone'a. Mostek zrównoważono dla sondy znajdującej się w powietrzu. Do obrazowania wykorzystano amplitudę oraz fazę sygnału napięcia niezrównoważenia mostka. Obrazowanie wykonano dla  $\eta = 20$  ( $I_{\text{dc}} = 1,5 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{ac}} = 0,075 \text{ mA}$ ), dla częstotliwości modulacji składowej zmiennej  $500 \text{ Hz}$ . Obrazy cieplne wykonano przy prędkości skanowania równej  $0,15 \text{ Hz}$  oraz dla stałej czasowej woltomierza homodynowego równej  $10 \text{ ms}$ . Obrazowanie cieplne wykonano na

zbozu jednego z kraterów. Wyniki przedstawiono na rysunku 44 (a,c,e). Obraz topografii powierzchni (rysunek 44 (a)) oraz obrazy cieplne: amplitudy i fazy (rysunek 44 (d,e)) zostały zarejestrowane jednocześnie dla tego samego obszaru na zboczu krateru. Porównanie otrzymanych obrazów pozwala stwierdzić, że obraz topografii jest gładki, podczas gdy na obu obrazach cieplnych widoczna jest warstwowa struktura próbki.

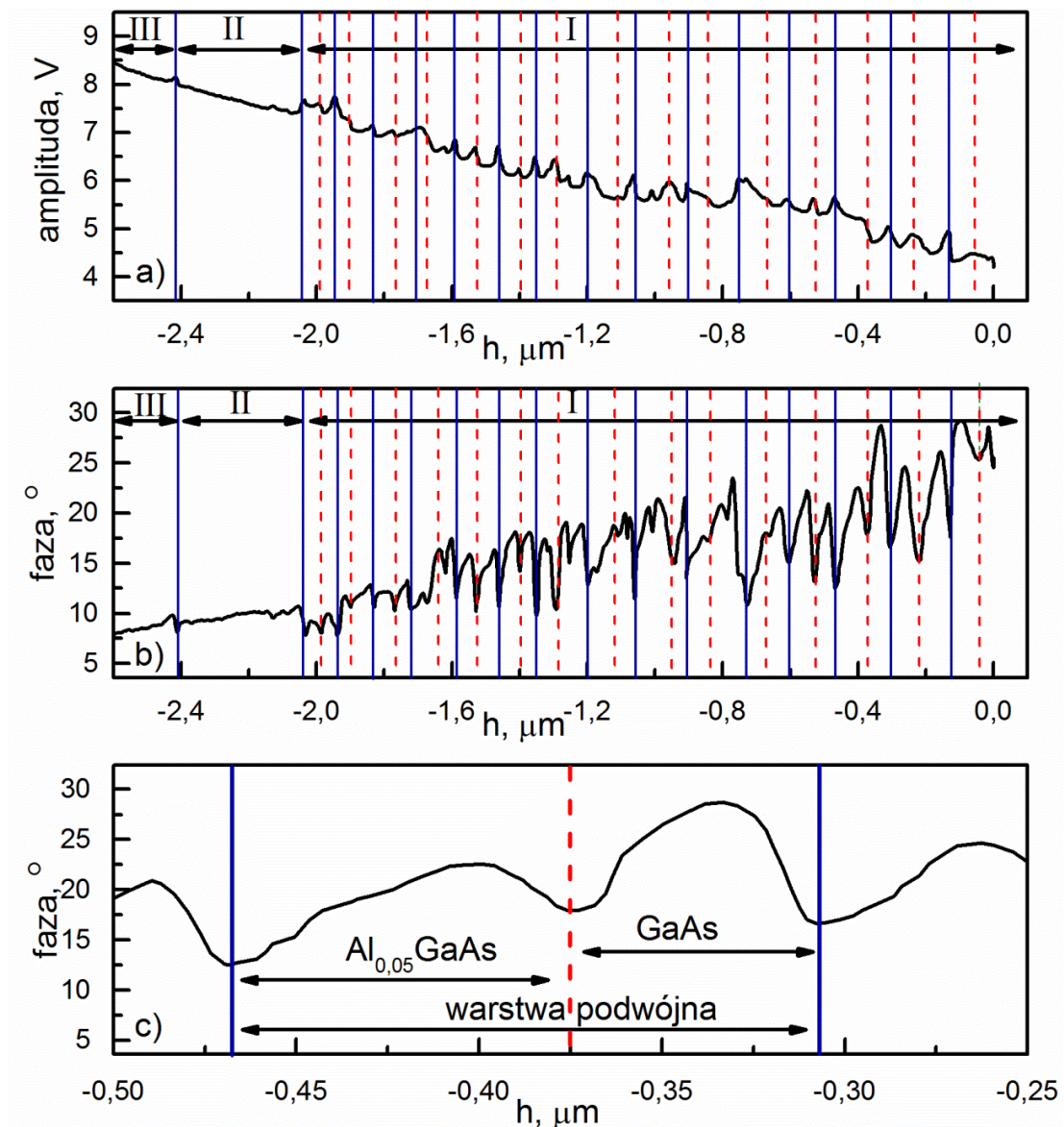


Rysunek 44.  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (a) obraz powierzchni zbocza krateru oraz obrazy SThM: (c) amplitudy i (e) fazy, (b,d,f) – profile wykonane na podstawie obrazu powierzchni oraz obrazów cieplnych wzdłuż zaznaczonej linii.

Ponieważ kratery zostały wykonane w kierunku prostopadłym do powierzchni struktury, skanowanie wzdłuż zbocza krateru powoduje przesuwanie się sondy nad kolejnymi warstwami struktury. Defekty strukturalne, występujące na granicach pomiędzy warstwami, powodują zwiększenie oporu cieplnego w pobliżu obszarów granicznych i pojawienie się barier cieplnych, widocznych na obu obrazach cieplnych. Na rysunku 44(b,d,f)



przedstawiono, odpowiednio, profil topograficzny, oraz profile cieplne amplitudy i fazy wykonane na podstawie otrzymanych obrazów wzdłuż linii równoległej do zbocza krateru. Profil wykonany na podstawie obrazu powierzchni jest gładki, podczas gdy na obu profilach cieplnych widoczne są ostre piki, związane z występowaniem barier cieplnych w obszarach granicznych pomiędzy warstwami. Profile cieplne przedstawione na rysunku 44 przedstawiają zależność sygnałów amplitudy i fazy od odległości  $x$  od zbocza krateru. Dokładniejsza analiza pików występujących na profilach cieplnych wymaga przedstawienia sygnałów cieplnych w funkcji głębokości zbocza krateru  $h$ . Profile głębokościowe dla sygnałów amplitudy i fazy, przedstawiono na rysunku 45.



Rysunek 45. Profile głębokościowe dla sygnałów (a) amplitudy oraz (b) fazy. Liniami pionowymi oznaczono piki odpowiadające granicom pomiędzy kolejnymi warstwami struktury. Obszary I, II i III odpowiadają obszarom zaznaczonym na rysunku 43. (c) Powiększony fragment profilu sygnału fazy z oznaczonymi odległościami pomiędzy kolejnymi pikami, odpowiadającymi kolejnym warstwom struktury.



Piki widoczne na wykresach przedstawionych na rysunku 45 wyznaczają lokalizację barier cieplnych występujących na granicach pomiędzy kolejnymi warstwami. Gwałtowna zmiana warunków odprowadzania ciepła od sondy do otoczenia przy przejściu przez obszar graniczny skutkuje wzrostem temperatury sondy oraz jej oporu. Efekt ten widoczny jest na profilach przedstawionych na rysunku 45 w postaci lokalnych maksimów w sygnale amplitudy oraz minimów w sygnale fazy, oznaczonych pionowymi liniami. Położenia pików mogą być bezpośrednio skorelowane z budową struktury i grubościami poszczególnych warstw.

Począwszy od położenia  $h = 0 \text{ }\mu\text{m}$ , na profilach widocznych jest 15 podwójnych warstw oznaczonych niebieskimi liniami pionowymi i rozdzielonych liniami czerwonymi. Odpowiadają one warstwom GaAs/ $\text{Al}_{0,05}\text{GaAs}$  z obszaru I na rysunku 43(a). Dla  $h < -2,0 \text{ }\mu\text{m}$  widoczna jest warstwa przejściowa o grubości poniżej 300 nm (obszar II na rysunku 43(a)), a następnie początek kolejnej serii podwójnych warstw (obszar III na rysunku 43(a)). Analiza odległości pomiędzy pikami widocznymi na profilach głębokościowych pozwala stwierdzić że są one rozmieszczone periodycznie. Grubości warstw oszacowane na podstawie analizy odległości pomiędzy pikami wynoszą 83,1(7,2) nm dla warstwy  $\text{Al}_{0,05}\text{GaAs}$  oraz 71,7(10,3) nm dla warstwy GaAs. Rzeczywiste grubości warstw wynoszą, odpowiednio, 83,7 nm 71,4 nm. Otrzymane wartości pozostają zatem w bardzo dobrej zgodności z wartościami rzeczywistymi. Zarejestrowane sygnały cieplne odzwierciedlają rzeczywistą strukturę próbek. Zastosowanie nowej metody pomiarowej pozwala na wykrywanie i obrazowanie barier cieplnych, niewidocznych na obrazach AFM, z rozdzielczością przestrzenną około 70 nm. Jest to wynik o około 30% lepszy od rozdzielczości szacowanej dla nanosond cieplnych [74]. Zaproponowana technika pomiarowa może być stosowana zarówno do detekcji barier cieplnych w nanostrukturach, jak również do obrazowania właściwości cieplnych mikro- i nanomateriałów.

### 9.3. Wyznaczanie przewodności cieplnej cienkich warstw $\text{SiO}_2$

W kolejnym eksperymencie opracowaną metodę pomiarową wykorzystano do wyznaczenia przewodności cieplnej cienkich warstw tlenku krzemu ( $\text{SiO}_2$ ). W eksperymencie wykorzystano cztery warstwy tlenkowe wytwarzane metodą narostu termicznego w piecu w suchej atmosferze. Grubości warstw zawierały się w zakresie od 4,1 nm do 15,6 nm, co przedstawiono w tabeli 3 (kolumna I).

Tabela 3. Cienkie warstwy  $\text{SiO}_2$  badane w eksperymencie oraz pozorne i rzeczywiste wartości przewodności cieplnych wyznaczone w eksperymencie.

Grubość warstwy $\text{SiO}_2$ , nm	Pozorna wartość przewodności cieplnej, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Rzeczywista wartość przewodności cieplnej, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
15,6	3,20(19)	0,60(19)
11,5	4,90(23)	0,50(23)
9,5	30,40(17)	4,30(17)
4,1	57,50(20)	5,70(20)

W pomiarach wykorzystano układ pomiarowy A (rysunek 4). Pomiary wykonano dla  $\eta = 20$  ( $I_{\text{dc}} = 1,5 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{ac}} = 0,075 \text{ mA}$ ), dla częstotliwości modulacji składowej zmiennej 320 Hz.

Pomiary przeprowadzono dla cienkich warstw SiO<sub>2</sub> oraz dla sześciu materiałów wzorcowych. Dla wszystkich badanych materiałów sygnał sondy mierzono w kontakcie z próbką oraz w powietrzu, na wysokości 1 mm nad powierzchnią próbki. Sygnał w kontakcie z próbką mierzono w dwóch miejscach na powierzchni każdej z próbek. Następnie obliczono średnie wartości stosunku różnic oporów dynamicznego i statycznego zmierzonych dla sondy w kontakcie z próbką oraz w powietrzu (równanie (8.16)):

$$\frac{(R_d - R_s)_s}{(R_d - R_s)_a} = \frac{R_{th,s}}{R_{th,a}}.$$

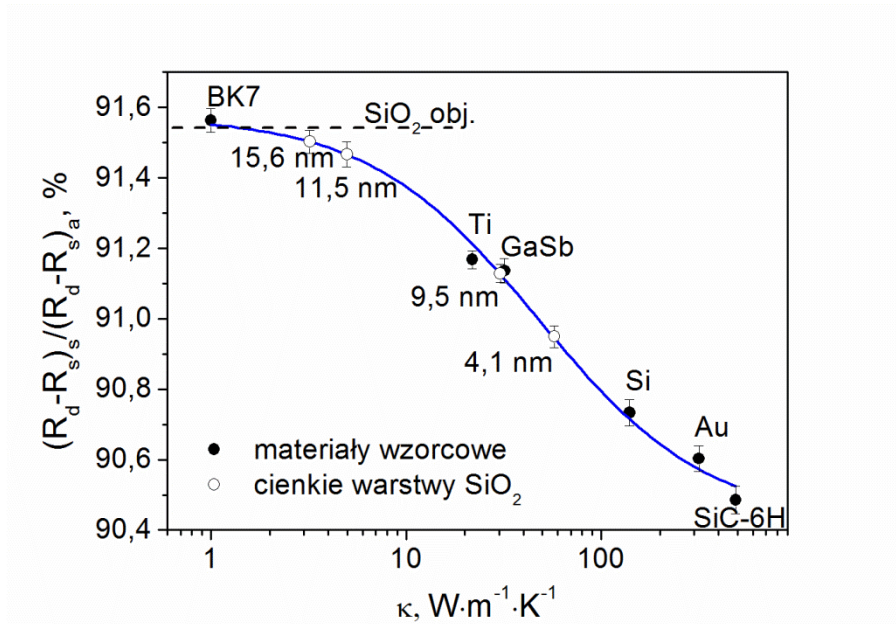
Wyniki przedstawiono na rysunku 46. Całkowity opór cieplny dla transportu ciepła od sondy do otoczenia, wyrażający straty ciepła przez konwekcję i przewodzenie można opisać wyrażeniem (równanie (7.5)):

$$R_{th}^{-1} = h + \left( R_{thP} + \frac{1}{4\kappa r} \right)^{-1}.$$

Na podstawie równań (8.16) oraz (7.5), przy założeniu że dla sondy w powietrzu spełniony jest warunek  $R_{thP} \rightarrow \infty$ , zależność wyznaczanego w eksperymencie stosunku oporów od przewodności cieplnej próbki można opisać wyrażeniem:

$$\frac{(R_d - R_s)_s}{(R_d - R_s)_a} = \frac{R_{th,s}}{R_{th,a}} \approx \frac{1 + Ak}{1 + Bk}, \quad (9.1)$$

gdzie  $A = 4rR_{thP}$  oraz  $B = A + 4r/h$ .



Rysunek 46. Wyniki pomiarów SThM dla (o) cienkich warstw SiO<sub>2</sub> oraz (•) materiałów wzorcowych. Linia ciągłą oznaczono dopasowaną krzywą teoretyczną opisaną równaniem (9.1). Linia przerywaną oznaczono wartość sygnału SThM odpowiadającą materiałowi objętościowemu SiO<sub>2</sub>.

W praktyce warunek  $R_{thP} \rightarrow \infty$  nie jest spełniony. Fakt ten uwzględniono dodając do prawej strony równania (9.1) stałą. Taką krzywą teoretyczną dopasowano do danych eksperymentalnych uzyskanych dla materiałów wzorcowych (linia ciągła na rysunku 46). Na podstawie krzywej teoretycznej oraz danych eksperymentalnych uzyskanych dla cienkich

warstw SiO<sub>2</sub> obliczono ich pozorne wartości przewodności cieplnej. Obliczone wartości zebrano w tabeli 3 (kolumna II). Analizując wyniki przedstawione na rysunku 46 można stwierdzić, że wraz ze zmniejszaniem się grubości warstw SiO<sub>2</sub>, rejestrowany sygnał maleje do wartości odpowiadającej materiałowi podłoża warstw (Si). Linia przerywaną na rysunku 46 oznaczono wartość sygnału SThM odpowiadającą materiałowi objętościowemu SiO<sub>2</sub>, o przewodności cieplnej 1,38 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [116]. Wraz ze wzrostem grubości warstw sygnał zmierza do wartości odpowiadającej objętościowemu SiO<sub>2</sub>. Stanowi to potwierdzenie przewidywań dotyczących pomiarów cienkich warstw, przedstawionych w podrozdziale 5.4 niniejszej pracy. Wartości pozornych przewodności cieplnych, wyznaczone na podstawie krzywej kalibracyjnej skonstruowanej w oparciu o wyniki uzyskane dla materiałów wzorcowych, są wyższe niż wartość przewodności odpowiadająca materiałowi objętościowemu SiO<sub>2</sub>. Efekt ten spowodowany jest z wpływem właściwości cieplnych podłoża na mierzony sygnał. Podobne wyniki uzyskali autorzy pracy [117]. Można również zauważyć, że wraz ze spadkiem grubości warstw wartości pozornych przewodności rosną, podczas gdy dla cienkich warstw zwykle obserwuje się spadek przewodności z grubością warstwy [7, 8, 118]. W przypadku pomiarów cienkich warstw, mierzony sygnał zależy zarówno od właściwości cieplnych warstwy jak i podłoża. W tym przypadku wyznaczanie wartości przewodności cieplnej w oparciu o krzywe kalibracyjne otrzymane na podstawie pomiarów materiałów wzorcowych może prowadzić do błędnych wyników. W podrozdziale 5.4 niniejszej pracy zaproponowano procedurę korekcyjną, która daje możliwość wyodrębnienia wpływu właściwości cieplnych podłoża na mierzony sygnał oraz pozwala na wyznaczenie rzeczywistej wartości przewodności cieplnej cienkiej warstwy. Przedstawioną procedurę zastosowano do wyników otrzymanych dla cienkich warstw SiO<sub>2</sub>. Ponieważ symulacje, na podstawie których opracowano procedurę korekcyjną obejmowały warstwy o grubościach powyżej 10 nm, dane potrzebne do korekcji pozornej wartości przewodności dla bardzo cienkich warstw SiO<sub>2</sub> otrzymano na podstawie ekstrapolacji krzywych teoretycznych opisanych równaniem (5.1) w zakresie grubości warstw poniżej 10 nm. Wyznaczone wartości rzeczywistych przewodności cieplnych badanych warstw przedstawiono w tabeli 3 (kolumna III).

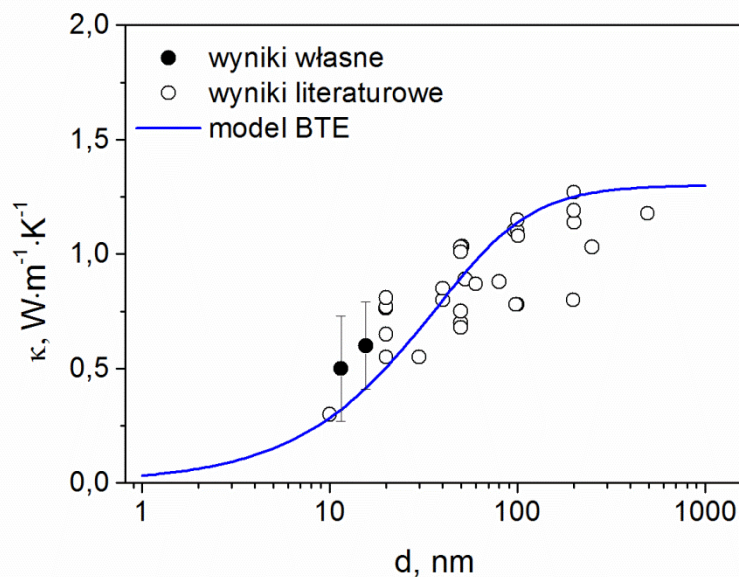
Do opisu transportu ciepła w nanoskali często stosowanym podejściem jest wykorzystanie rozwiązania numerycznego równania transportu Boltzmana (BTE – Boltzman Transport Equation) [119]. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów struktury, szczególnie w przypadku, gdy jej rozmiary stają się porównywalne, bądź mniejsze niż średnia droga swobodna nośników energii, mechanizm transportu ciepła zmienia się z dyfuzyjnego na balistyczny [120, 121]. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów struktury obserwuje się spadek wartości jej efektywnej przewodności cieplnej. Zależność efektywnej przewodności cieplnej struktury od jej rozmiaru charakterystycznego, otrzymana w oparciu o rozwiązanie BTE, może być opisana wyrażeniem [122-124]:

$$\kappa(L) = \frac{\kappa_0 L^2}{2\pi^2 \lambda^2} \left[ \sqrt{1 + 4 \left( \frac{\pi \lambda}{L} \right)^2} - 1 \right], \quad (9.2)$$

gdzie  $L$  jest rozmiarem charakterystycznym struktury (w przypadku cienkich warstw jest to grubość warstwy),  $\lambda$  jest średnią drogą swobodną nośników energii,  $\kappa_0$  jest przewodnością

cieplną materiału objętościowego. W przypadku, gdy  $\lambda \ll \kappa$ ,  $\kappa \rightarrow \kappa_0$ , transport ciepła ma charakter dyfuzyjny i może być opisywany w sposób klasyczny, za pomocą prawa Fouriera. Wpływ efektów rozmiarowych na przewodność cieplną struktury nie jest w tym przypadku obserwowany. W przypadku gdy  $\lambda \gg \kappa$ , transport ciepła ma charakter balistyczny i obserwowana jest liniowa zależność  $\kappa(L)$ .

Analizując wartości rzeczywistych przewodności otrzymanych dla badanych warstw (tabela 3, kolumna III) można stwierdzić, że wartości mniejsze od  $\kappa_0$  otrzymano jedynie dla warstw o grubościach 15,6 nm oraz 11,5 nm, dla których obserwuje się również spadek wartości przewodności wraz z grubością warstwy. Na rysunku 47 przedstawiono wyniki otrzymane dla warstw o grubościach 15,6 nm oraz 11,5 nm, które zestawiono z wartościami przewodności cieplnych cienkich warstw SiO<sub>2</sub> o grubościach z zakresu 10 nm – 500 nm otrzymanymi w pracach [125-129].



Rysunek 47. (•) Wartości przewodności cieplnej po kalibracji wyznaczone dla cienkich warstw SiO<sub>2</sub> o grubościach 11,5 oraz 15,6 nm w zestawieniu z (o) danymi literaturowymi [125-129]. Linia ciągłą oznaczono dopasowaną krzywą opisaną równaniem (9.2).

Wyniki przedstawione na rysunku 47 mogą być opisane poprzez model efektywnej przewodności cieplnej BTE. Do danych eksperymentalnych dopasowano krzywą teoretyczną opisaną równaniem (9.2). Na podstawie dopasowania otrzymano wartość średniej drogi swobodnej nośników energii  $\lambda = 12$  nm. Transport ciepła w warstwach o grubościach 11,5 nm oraz 15,6 nm może być zatem opisywany klasycznie, przez prawo Fouriera. Wartości rzeczywistych przewodności cieplnych otrzymane dla tych warstw są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi oraz wynikami otrzymanymi w innych pracach. Wartości otrzymane dla warstw o grubościach 9,5 nm oraz 4,1 nm są większe od  $\kappa_0$ . Dla tych warstw transport ciepła ma charakter balistyczny. Zastosowanie procedury korekcyjnej opracowanej w oparciu o wyniki symulacji numerycznych bazujących na klasycznych równaniach transportu prowadzi w tym przypadku do błędnych wyników.

Opracowana procedura korekcyjna pozwala na wyznaczenie rzeczywistej wartości przewodności cieplnej cienkich warstw. Zakres stosowalności procedury należy jednak ograniczyć do warstw o grubościach porównywalnych lub większych od średniej drogi

swobodnej nośników energii, w których transport ciepła może być jeszcze opisywany w sposób klasyczny.

#### **9.4. Obrazowanie właściwości cieplnych i wyznaczanie przewodności cieplnej cienkich warstw BaTiO<sub>3</sub>**

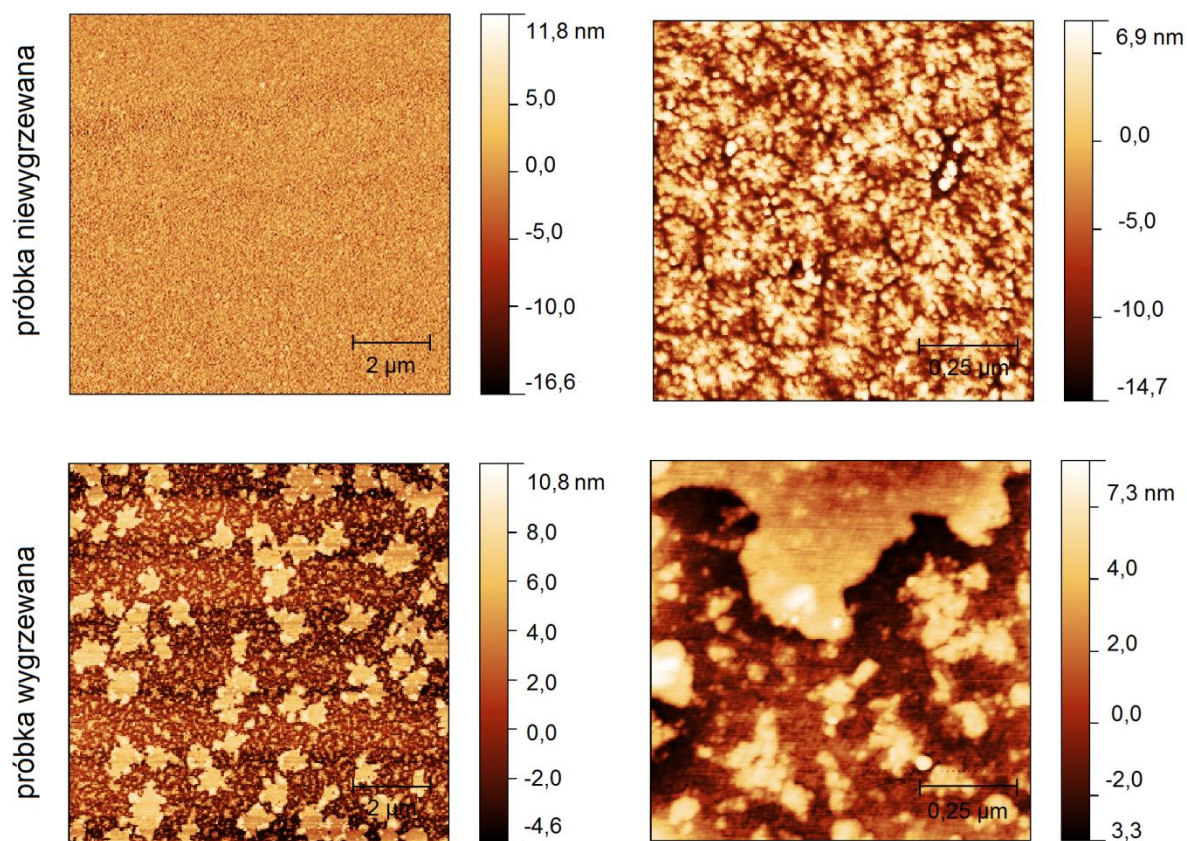
W kolejnym eksperymencie nową metodę pomiarową wykorzystano do obrazowania właściwości cieplnych oraz wyznaczenia wartości przewodności cieplnej cienkich warstw tytanianu baru (BaTiO<sub>3</sub>). Tytanian baru jest związkiem nieorganicznym o strukturze perowskitu. Jego struktura krystalograficzna silnie zależy od temperatury. Właściwości fizyczne BaTiO<sub>3</sub>, takie jak wysoka stała dielektryczna, piezoelektryczność oraz ferroelektryczność, sprawiają że związek ten znajduje liczne zastosowania w przemyśle elektronicznym. Cienkie warstwy BaTiO<sub>3</sub>, ze względu na wysoką wartość stałej dielektrycznej, są wykorzystywane w tranzystorach polowych, w których zastępują cienkie warstwy SiO<sub>2</sub>. Więcej informacji na temat budowy i zastosowań BaTiO<sub>3</sub> przedstawiono w pracy [112]. Obiektem badań były warstwy BaTiO<sub>3</sub> wytworzone metodą rozpylania jonowego. Grubość warstw wynosiła 100 nm. Warstwy naniesione zostały na podłoża krzemowe o grubości około 300 µm. Szczegóły procesu wytwarzania warstw opisano w pracy [112]. Po naniesieniu na podłoże, część warstw została poddana wygrzewaniu w temperaturze 600°C w atmosferze argonu. Celem eksperymentu było zbadanie wpływu procesu wygrzewania warstw na ich strukturę oraz właściwości cieplne. Do obrazowania właściwości cieplnych wykorzystano układ pomiarowy B, natomiast w pomiarach ilościowych wykorzystano układ pomiarowy A (rysunek 4). W obu przypadkach pomiary wykonano dla  $\eta = 20$  ( $I_{dc} = 1,5$  mA,  $I_{ac} = 0,075$  mA), dla częstotliwości modulacji składowej zmiennej 500 Hz. Pomiary ilościowe wykonano dla badanych warstw oraz trzech próbek wzorcowych: szkła BK-7, monokryształu YAG i monokrystalicznego krzemu.

Badania cieplne metodą SThM poprzedziła analiza powierzchni metodą AFM. Rysunek 48 przedstawia obrazy AFM wykonane dla próbki poddanej procesowi wygrzewania oraz niewygrzewanej. Próbka niewygrzewana charakteryzuje się gładką powierzchnią o niewielkich, ciasno upakowanych i równomiernie rozmieszczonych ziarnach. Dla próbki wygrzewanej rozmiar ziaren jest większy, zaobserwowano także łączenie się ziaren w aglomeraty. Na podstawie otrzymanych obrazów AFM wyznaczono parametry ilościowe charakteryzujące badane powierzchnie. Wyniki zebrano w tabeli 4. Próbka wygrzewana charakteryzuje się mniejszą szorstkością powierzchni oraz dużo większą średnią powierzchnią ziaren w porównaniu do próbki niewygrzewanej.

Tabela 4. Parametry ilościowe charakteryzujące powierzchnie badanych próbek, wyznaczone w oparciu o uzyskane obrazy AFM (na podstawie pracy [112]).

	Próbka niewygrzewana	Próbka wygrzewana
Szorstkość powierzchni (RMS), nm	1,59	1,41
Średnia powierzchnia ziarna, nm	206 - 247	270 - 470

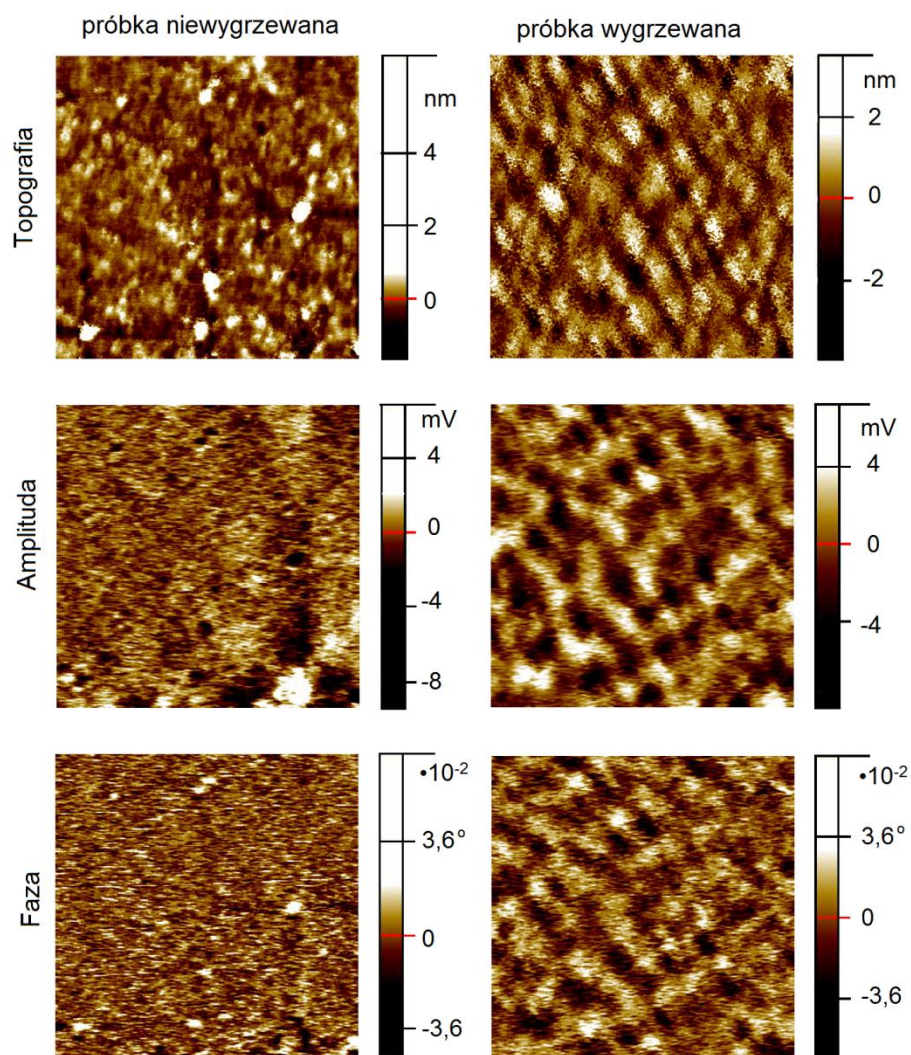




Rysunek 48. Obrazy AFM  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  oraz  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  powierzchni cienkich warstw  $\text{BaTiO}_3$  poddanych procesowi wygrzewania oraz niewygrzewanych.

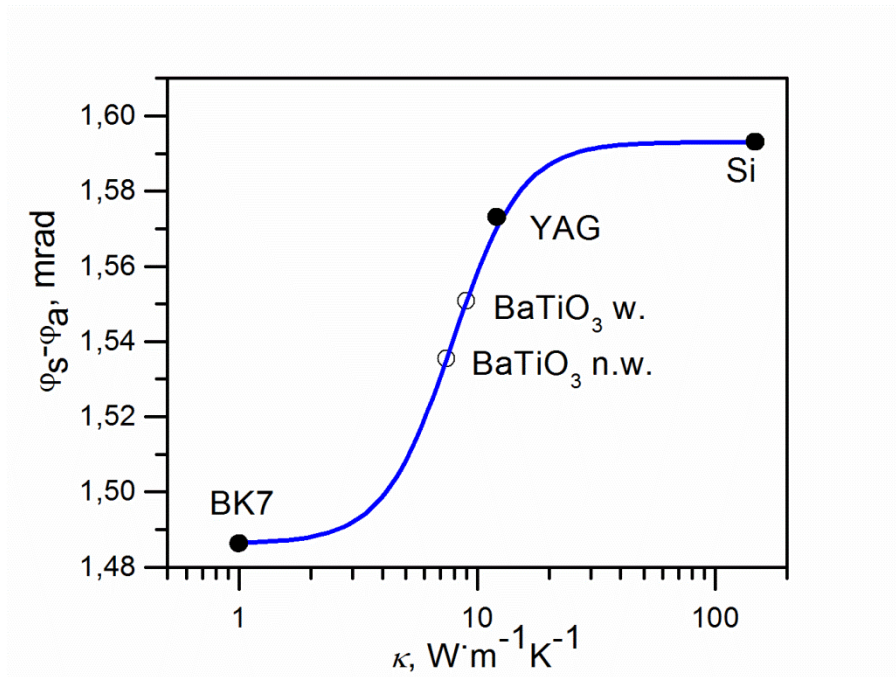
Na rysunku 49 przedstawiono obrazy topografii oraz obrazy cieplne (amplitudy i fazy), wykonane dla próbki wygrzewanej oraz niewygrzewanej. W porównaniu z obrazami AFM, obrazy topografii wykonane metodą SThM są znacznie mniej wyraźne, co ma związek z większą średnicą sondy. Na obrazach cieplnych zauważyć można ciemne i jasne obszary. Ciemne obszary widoczne na obrazach amplitudy oraz jasne obszary na obrazach fazy odpowiadają obszarom na powierzchni próbki o wyższej wartości przewodności cieplnej. Obszary próbki o niższej wartości przewodności odpowiadają jasnym obszarom na obrazach amplitudy oraz ciemnym na obrazach fazy. Uzyskane obrazy cieplne potwierdzają wnioski wyciągnięte na podstawie analizy AFM. Próbką niewygrzewaną charakteryzuje się dużo mniejszym rozmiarem ziaren, rozmieszczonych równomiernie na jej powierzchni. Próbką wygrzewaną posiada większe ziarna, połączone w klastry. Obszary o niższej wartości przewodności cieplnej, widoczne na obrazach cieplnych, związane są z występowaniem barier cieplnych na granicach ziaren. W materiałach o strukturze ziarnistej, granice ziaren są obszarami silnie zdefektowanymi. Stanowią one dodatkowe centra rozproszeniowe dla fononów. Transport ciepła przez granice jest mniej efektywny, skutkiem czego efektywna przewodność cieplna materiału maleje [8].





Rysunek 49.  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  obrazy powierzchni oraz obrazy SThM amplitudy i fazy wykonane dla cienkich warstw  $\text{BaTiO}_3$  poddanych procesowi wygrzewania oraz niewygrzewanych.

W celu zbadania wpływu zmian strukturalnych powstałych na skutek procesu wygrzewania na właściwości cieplne próbek wykonano badania ilościowe. Dla badanych warstw oraz materiałów wzorcowych zarejestrowano sygnał sondy w kontakcie z powierzchnią próbki oraz w powietrzu, na wysokości 2 mm nad powierzchnią. Pomiar w kontakcie z próbkami wykonano dla trzech różnych miejsc na powierzchni każdej z próbek. Na rysunku 50 przedstawiono średnie różnice faz sygnałów sondy w kontakcie z próbką i w powietrzu, zarejestrowane dla materiałów wzorcowych, w funkcji ich przewodności cieplnej.



Rysunek 50. Różnica faz sygnałów sondy w kontakcie z próbką i w powietrzu obliczona dla (o) cienkich warstw BaTiO<sub>3</sub> oraz (•) materiałów wzorcowych. Linia ciągłą oznaczono dopasowaną krzywą teoretyczną opisaną równaniem (9.3)

Wyznaczenie nieznanymi wartości przewodności cieplnych badanych warstw w oparciu o wyniki uzyskane dla próbek wzorcowych wymaga znajomości postaci krzywej  $\varphi_s - \varphi_a(\kappa)$ . Wyznaczenie postaci tej funkcji w oparciu o wyrażenia analityczne opisujące rejestrowane w eksperymencie sygnały fazowe jest trudne. Przeprowadzone badania wskazują jednak, że zarówno czułość sygnału fazowego jak i amplitudy, w zakresie mierzonych wartości przewodności, wykazuje zależność typową dla filtra środkowoprzepustowego (rysunek 39(b)). Zmiany sygnału fazy są największe w środkowym przedziale zakresu przewodności i zanikają dla wysokich i niskich wartości przewodności. Do danych eksperymentalnych dla materiałów wzorcowych z dobrym rezultatem dopasowano krzywą teoretyczną, opisaną równaniem [112]:

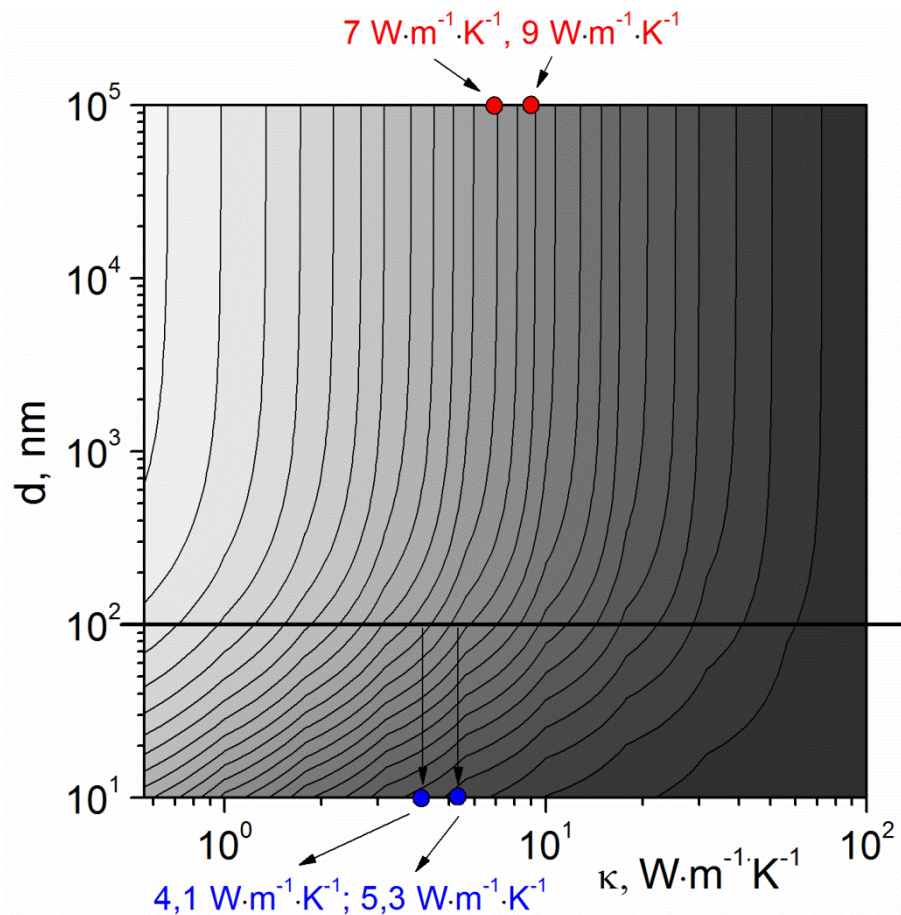
$$\varphi_s - \varphi_a(\kappa) = A + \frac{B-A}{1+(\kappa-C)^P}, \quad (9.3)$$

której postać odpowiada przyjętym założeniom.  $A, B, C, P$  są parametrami krzywej. Na podstawie dopasowania wyznaczono wartości przewodności obu warstw BaTiO<sub>3</sub>, które zebrano w tabeli 5 (kolumna II).

Tabela 5. Pozorne i rzeczywiste wartości przewodności cieplnych cienkich warstw BaTiO<sub>3</sub>.

	Pozorna wartość przewodności cieplnej, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Rzeczywista wartość przewodności cieplnej, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Próbka niewygrzewana	7,00(20)	4,10(20)
Próbka wygrzewana	9,00(40)	5,30(40)

Należy jednak zaznaczyć, że wartości przewodności cieplnej wyznaczone w opisany sposób są wartościami pozornymi, ponieważ dla warstw o grubości 100 nm należy uwzględnić wpływ właściwości cieplnych podłoża na mierzony sygnał. Wartości pozorne przewodności zostały skorygowane w oparciu o krzywe kalibracyjne, opracowane na podstawie przeprowadzonych symulacji numerycznych. Procedurę odczytu rzeczywistych wartości przewodności w oparciu o krzywe korekcyjne i wartości pozorne ilustruje rysunek 51.



Rysunek 51. Korekta wartości pozornych przewodności (czerwone punkty) cienkich warstw BaTiO<sub>3</sub> w oparciu o krzywe kalibracyjne wyznaczone na podstawie symulacji numerycznych. Wartości skorygowane oznaczono niebieskimi punktami.

Rzeczywiste wartości przewodności wynoszą  $4,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  oraz  $5,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , odpowiednio dla niewygrzewanej oraz wygrzewanej próbki (tabela 5 kolumna III). Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami pomiarów przeprowadzonych innymi metodami [130, 131]. Otrzymane wyniki potwierdzają wpływ procesu technologicznego na właściwości cieplne badanych materiałów. Wzrost wielkości ziaren oraz polikrystaliczna struktura próbki wygrzewanej powodują wzrost przewodności cieplnej w porównaniu z próbką niewygrzewaną.

## 10. Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowej metody pomiarowej, umożliwiającej badanie lokalnych właściwości cieplnych ciał stałych z dużą rozdzielczością przestrzenną z wykorzystaniem możliwości pomiarowych skaningowego mikroskopu cieplnego. W ramach pracy wykonano szeroki zakres badań łączących analizy teoretyczne, tworzenie modeli numerycznych i ich wykorzystanie do przewidywania i analizy wyników eksperymentów oraz badania eksperymentalne.

Pierwsza część pracy poświęcona była analizie numerycznej. Opracowany model układu sonda - próbka, stworzony w oparciu o metodę elementów skończonych, umożliwił zamodelowanie oraz kompleksową analizę procesów fizycznych zachodzących w układzie podczas pomiaru. Analizy numeryczne wykonane w oparciu o opracowany model pozwoliły na oszacowanie zakresu największej czułości na właściwości cieplne oraz zamodelowanie różnych wariantów pomiarów ilościowych. Szczególną uwagę poświęcono analizie numerycznej pomiarów cienkich warstw. Ważnym rezultatem tej części badań było opracowanie procedury korekcyjnej, uwzględniającej wpływ podłoża warstwy na mierzony sygnał i pozwalającej na oszacowanie rzeczywistej wartości przewodności cieplnej cienkiej warstwy.

W kolejnej części pracy przedstawiono model oparty na analogii cieplno-elektrycznej, opisujący procesy związane z transportem ciepła w układzie sonda – próbka. Opracowany model analityczny nanosondy cieplnej pokazuje złożoność matematyczną opisu procesów zachodzących przy pomiarach cieplnych wykorzystujących nanosondy cieplne. Założenia modelu zostały zweryfikowane eksperymentalnie, na podstawie pomiarów i symulacji wykonanych w dziedzinie częstotliwości i czasu. Wykazano, że opracowany model pozwala na osiągnięcie lepszej zgodności z wynikami pomiarów niż modele stosowane dotychczas. Opracowany model jest pomocny w analizie i interpretacji wyników otrzymywanych w różnych trybach prowadzenia pomiaru.

W części pracy poświęconej badaniom eksperymentalnym można wyróżnić badania wstępne, zaproponowanie i weryfikację nowej metody pomiarowej oraz część poświęconą wykorzystaniu nowej metody do badania wybranych materiałów. W ramach badań wstępnych przeanalizowano możliwości pomiarowe sondy pracującej w trybie stałoprądowym oraz zmiennoprądowym. Na podstawie pomiarów wykonanych dla grupy materiałów wzorcowych zbadano czułość pomiaru na właściwości cieplne. Zaproponowano wariant pomiaru, w którym sygnał zmierzony w powietrzu wykorzystywany jest jako odniesienie. Udowodniono, że taki sposób pomiaru jest mniej wrażliwy na niestabilność warunków otoczenia. Wyniki badań wstępnych oraz analiza możliwości pomiarowych w trybach stało- i zmiennoprądowym stanowiły podstawę do opracowania nowej metody pomiarowej. Metoda oparta jest na jednoczesnym zasilaniu sondy prądem stałym z dodaną niewielką składową zmienną i pomiarze oporu dynamicznego i statycznego sondy. Dodatkowo mierzona jest również faza składowej zmiennej napięcia na sondzie. Zaletą nowej metody jest połączenie korzyści wynikających z ogrzewania sondy prądem stałym (stabilność mechaniczna sondy, łatwość wyboru punktu pracy) z zaletami pomiarów zmiennoprądowych (wyższa czułość

w związku z wykorzystaniem detekcji homodynowej, lepszy stosunek sygnału do szumu). Zaproponowany sposób analizy wyników pomiarów, w którym sygnał mierzony dla sondy w powietrzu stanowi odniesienie dla sygnału zmierzonego w kontakcie z próbką, pozwala zminimalizować wpływ niestabilności warunków pomiaru na wynik. Udowodniono, że wszystkie mierzone sygnały niosą informacje o właściwościach cieplnych próbki oraz że czułość sygnału na właściwości cieplne jest wyższa niż w przypadku metod standardowych.

W ostatniej części pracy przedstawiono rezultaty badań, w których nową metodę pomiarową zastosowano do badania właściwości cieplnych wybranych mikro- i nanostruktur. Pokazano, że zaproponowana metoda detekcji i analizy sygnału może być stosowana zarówno w klasycznych metodach obrazowania właściwości cieplnych jak i w pomiarach ilościowych. Wyniki badań związanych z obrazowaniem właściwości cieplnych pokazały, że opracowana metoda pozwala na uzyskanie lepszej rozdzielczości przestrzennej obrazów cieplnych w porównaniu do metod standardowych. W ramach badań ilościowych, metodę z dobrym rezultatem wykorzystano do wyznaczenia przewodności cieplnej cienkich warstw.

Wyniki badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy oraz wykorzystujące opracowaną w ramach pracy metodę pomiarową opublikowano w 7 artykułach naukowych. Kolejne artykuły są obecnie w trakcie przygotowania lub są przyjęte do recenzji. Rezultaty badań zostały zaprezentowane na kilkunastu wystąpieniach na konferencjach międzynarodowych.



## 11. Wykaz własnych publikacji

Wyniki badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy oraz wyniki badań wykorzystujących opracowaną w ramach pracy metodę pomiarową zostały opublikowane w artykułach naukowych:

1. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Bałata, M. Lorenc, J. Juszczyk, Analysis of possibilities of application of nanofabricated thermal probes to quantitative thermal measurements, *International Journal of Thermophysics* 31 (2010) 150
2. J. Juszczyk, M. Wojtoli, J. Bodzenta, DC Experiments in Quantitative Scanning Thermal Microscopy, *International Journal of Thermophysics* 34 (2013) 620
3. A. Kaźmierczak-Bałata, J. Bodzenta, M. Krzywiecki, J. Juszczyk, J. Szmidt, P. Firek, Application of scanning microscopy to study correlation between thermal properties and morphology of BaTiO<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films* 545 (2013) 217
4. J. Juszczyk, M. Krzywiecki, J. Bodzenta, Application of scanning thermal microscopy for investigation of thermal boundaries in multilayered photonic structures, *Ultramicroscopy*, 135 (2013) 95
5. J. Bodzenta, J. Juszczyk, M. Chirtoc, Quantitative thermal microscopy based on determination of thermal probe dynamic resistance, *Review of Scientific Instruments*, 84 (2013) 093702
6. J. Bodzenta, M. Chirtoc and J. Juszczyk, Reduced thermal quadrupole heat transport modeling in harmonic and transient regime scanning thermal microscopy (S<sub>Th</sub>M) using nanofabricated thermal probes, *Journal of Applied Physics* 116 (2014) 054501
7. M. Krzywiecki, L. Grządziel, J. Juszczyk, A. Kaźmierczak-Bałata, A. Erbe, J. Bodzenta, Correlation between morphology and local thermal properties of iron (II) phthalocyanine thin layers, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014) 335304
8. J. Juszczyk, J. Bodzenta, Quantitative S<sub>Th</sub>M measurements for thin layer samples: numerical simulations and experimental results, *International Journal of Thermal Sciences*, artykuł przyjęty do recenzji (październik 2014)



## 12. Wystąpienia konferencyjne

Wyniki badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy zostały zaprezentowane na wystąpieniach konferencyjnych:

1. J. Bodzenta, J. Juszczak, A. Kaźmierczak-Bałata, J. Mazur, Scanning thermal microscopy as a tool for investigation of microelectronic structures, 16th Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk, 27.02-01.03. 2011
2. M. Chirtoc, L. Thiery, J.F. Henry, J. S. Antoniow, B. Cretin, J. Bodzenta, J. Juszczak, Comparison of microthermocouple, resistive wire and nanofabricated thermal probes for scanning thermal microscopy in active mode, Eurotherm Seminar 91, Microscale heat transfer III, Poitiers, Francja, 29-31.08.2011.
3. J. Bodzenta, J. Juszczak, A. Kaźmierczak-Bałata, J. Mazur, M. Wojtoli, Determination of local thermal conductivity by the use of thermal nanoprobe, 19th European Conference on Thermophysical Properties, Saloniki, Grecja, 28.08-01.09.2011.
4. M. Chirtoc, L. Thiery, J-F Henry, J-S Antoniow, C. Jensen, J. Bodzenta, J. Juszczak, H. Ban, B. Cretin, Comparison of Microthermocouple, Resistive Wire and Thin Film Thermal Probes for ac Scanning Thermal Microscopy, 17th Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk, Polska, 28.02-01.03.2012
5. J. Juszczak J. Bodzenta, , D.C. Experiments in quantitative scanning thermal microscopy, 17th Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk, Polska, 28.02-01.03.2012
6. J. Bodzenta, J. Juszczak, M. Chirtoc, Wykorzystanie zmodyfikowanej metody  $3\omega$  w skaningowej mikroskopii cieplnej, VII Seminarium Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM, Zakopane, Polska, 28.11-2.12.2012
7. J. Juszczak, J. Bodzenta, M. Krzywiecki, J. Mazur, Wykorzystanie skaningowej mikroskopii cieplnej oraz mikroskopii sił atomowych do badania wielowarstwowych struktur fotonicznych, VII Seminarium Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM, Zakopane, Polska, 28.11-2.12.2012
8. J. Bodzenta, J. Juszczak, M. Wojtoli, Pomiary ilościowe z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu cieplnego, VII Seminarium Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM, Zakopane, Polska, 28.11-2.12.2012
9. J. Juszczak, A. Kaźmierczak-Bałata, M. Wojtoli, J. Bodzenta, Imaging of electronic structures by the use of scanning thermal microscopy, 18th Winter Workshop on photoacoustics and thermal wave methods, Szczyrk, Polska, 26.02-01.03.2013
10. M. Wojtoli, J. Juszczak, J. Bodzenta, Modeling of thermal measurement in layer system using nano-thermal probes, 18th Winter Workshop on photoacoustics and thermal wave methods, Szczyrk, Polska, 26.02-01.03.2013
11. J. Bodzenta, J. Juszczak, M. Chirtoc, Quantitative SThM thermal measurement with dc+ac driven resistive thermal probes, Quantitative Micro and Nano Thermal Imaging and Analysis QMNTIA 2013, Reims, Francja, 10-12.07.2013

12. J. Juszczuk, J. Bodzenta, SThM thermal imaging of Through Silicon Via structures with dc+ac driven thermal probe, Quantitative Micro and Nano Thermal Imaging and Analysis QMNTIA 2013, Reims, Francja, 10-12.07.2013
13. A. Kaźmierczak-Bałata, J. Juszczuk, J. Bodzenta, Włodzimierz Strupiński, Investigation of local thermal properties of graphene layers deposited on SiC single crystal by scanning thermal microscopy, Quantitative Micro and Nano Thermal Imaging and Analysis QMNTIA 2013, Reims, Francja, 10-12.07.2013
14. M. Krzywiecki, L. Grządziel, J. Juszczuk, A. Kaźmierczak-Bałata, J. Bodzenta, Correlation between morphology and local thermal properties of FePc sensing layers, V Kongres Polskiego Towarzystwa Próżniowego, 12-15.09.2013, Kraków, Polska
15. J. Juszczuk, J. Bodzenta, Quantitative SThM measurements for thin layer samples: numerical simulations and experimental results, 19th Winter Workshop on photoacoustics and thermal wave methods, Szczyrk, Polska, 4-7.03.2014
16. J. Bodzenta, M. Chirtoc, J. Juszczuk, Highly localized quantitative thermal measurement by the use of dc + ac driven active thermal probe, 19th Winter Workshop on photoacoustics and thermal wave methods, Szczyrk, Polska, 4-7.03.2014
17. J. Juszczuk, J. Bodzenta, Numerical simulations and experimental results of quantitative SThM measurements for thin layer samples, International Conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials THERMAM 2014, Cesme, Turcja, 11-15.06.2014
18. J. Bodzenta, M. Chirtoc, J. Juszczuk, The thermal conductivity measurement with dc+ac driven nanothermal probe, International Conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials THERMAM 2014, Cesme, Turcja, 11-15.06.2014
19. J. Bodzenta, J. Juszczuk, D. Trefon-Radziejewska, Quantitative thermal measurement by the use of scanning thermal microscopy, 2nd Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications, Warszawa, Polska, 23-26.09.2014

### 13. Bibliografia

- [1] J. Kölzer, E. Oesterschulze, G. Deboy, Thermal imaging and measurement techniques for electronic materials and devices, *Microelectronics Engineering* 31 (1996) 251.
- [2] D. Cahill, K. Goodson, A. Majumdar, Thermometry and thermal transport in micro/nanoscale solid-state devices and structures, *Journal of Heat Transfer* 124 (2002) 223.
- [3] K. Banerjee, A. Amerasekera, G. Dixit, N. Cheung, C. Hu, Characterization of Contact and Via Failure under Short Duration High Pulsed Current Stress, *Proceedings of International Reliability Physics Symposium* (1997) 216–220.
- [4] N. Margalit, D. Babic, K. Streubel, R. Mirin, D. Mars, J. Bowers, E. Hu, Laterally Oxidized Long Wavelength CW Vertical Cavity Lasers, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 471.
- [5] N. Cheung, K. Nosu, G. Winzer, Dense Wavelength Division Multiplexing Techniques for High Capacity and Multiple Access Communication Systems, *IEEE Journal on Selected Areas of Communication* 8 (1990) 945.
- [6] D.G. Cahill, R. Pohl, Heat flow and lattice vibrations in glasses, *Solid State Communications* 70 (1989) 927.
- [7] D. Cahill, W. Ford, K. Goodson, G. Mahan, A. Majumdar, H. Maris, R. Merlin, S. Phillpot, Nanoscale thermal transport, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 793.
- [8] D. Cahill, P. Braun, G. Chen, D. Clarke, S. Fan, K. Goodson, P. Keblinski, W. King, G. Mahan, A. Majumdar, H. Maris, S. Phillpot, E. Pop, Eric, L. Shi, Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012, *Applied Physics Reviews* 1 (2014) 011305.
- [9] J. Bodzenta, Nanoscale heat transport, *Materials Science - Poland* 26 (2008) 95.
- [10] P. Hyldgaard, G. Mahan, Phonon superlattice transport, *Physical Review B* 56 (1997) 10754.
- [11] V. Narayanamurt, H. L. Störmer, M. A. Chin, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, Selective Transmission of High-Frequency Phonons by a Superlattice: The "Dielectric" Phonon Filter, *Physical Review Letters* 43 (1979) 2012.
- [12] M. Simkin, G. Mahan, Minimum Thermal Conductivity of Superlattices, *Physical Review Letters* 84 (2000) 927.
- [13] S. Ren, J. Dow, Thermal conductivity of superlattices, *Physical Review B* 25 (1982) 3750.
- [14] X. Yu, G. Chen, A. Verma, J. Smith, Temperature dependence of thermophysical properties of GaAs/AlAs periodic structure, *Applied Physics Letters* 67 (1995) 3554.
- [15] S. Lee, D. Cahill, R. Venkatasubramanian, Thermal conductivity of Si–Ge superlattices, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2957.
- [16] T. Yao, Thermal properties of AlAs/GaAs superlattices, *Applied Physics Letters* 51 (1987) 1798.
- [17] W. Capinski, H. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, D. Katzer, Thermal-Conductivity Measurements of GaAs/AlAs Superlattices Using a Picosecond Optical Pump-and-Probe Technique, *Physical Review B* 59 (1999) 8105.

- [18] M. Touzelbaev, P. Zhou, R. Venkatasubramanian, K. Goodson, Thermal characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices, *Journal of Applied Physics* 90 (2001) 763.
- [19] R. Costescu, D. Cahill, F. Fabreguette, Z. Sechrist, S. George, Ultra-Low Thermal Conductivity in W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolaminates, *Science* 303 (2004) 989.
- [20] C. Chiritescu, D. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, P. Zschack, Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe<sub>2</sub> crystals, *Science* 315 (2007) 351.
- [21] J. Bodzenta, Influence of Order–Disorder Transition on Thermal Conductivity of Solids, *Chaos, Solitons & Fractals* 12 (1999) 2087.
- [22] Y. Ju, K. Goodson, Phonon Scattering in Silicon Films of Thickness below 100 nm, *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 3005.
- [23] M. von Arx, O. Paul, H. Baltes, Process-Dependent thin-Film Thermal Conductivities for Thermal CMOS MEMS, *Journal of Microelectromechanical Systems* 9 (2000) 136.
- [24] S. Berber, Y-K. Kwon, D. Tománek, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* 84 (2000) 4613.
- [25] M. A. Osman, D. Srivastava, Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes, *Nanotechnology* 12 (2001) 21.
- [26] S. Walkauskas, D. Broido, K. Kempa, T. Reinecke, Lattice thermal conductivity of wires, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 2579.
- [27] W-S. Jiaung, J-R. Ho, Lattice Boltzmann study on size effect with geometrical bending on phonon heat conduction in a nanoduct, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 958.
- [28] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* 59 (1999) R2514.
- [29] M. Bryning, D. Milkie, M. Islam, J. Kikkawa, A. Yodh, Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 161909.
- [30] T. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser, Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3- $\omega$  method, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 013108.
- [31] Ch. Hu, M. Morgen, P. Ho, A. Jain, W. Gill, J. Plawsky, P. Wayner Jr., Thermal conductivity study of porous low-k dielectric materials, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 145.
- [32] R. Costescu, A. Bullen, G. Matamis, K. O'Hara, D. Cahill, Thermal conductivity and sound velocities of hydrogen-silsesquioxane low-k dielectrics, *Physical Review B* 65 (2002) 94205.
- [33] Y. Wang, K. Fujinami, R. Zhang, C. Wan, N. Wang, Y. Ba, K. Koumoto, Interfacial Thermal Resistance and Thermal Conductivity in Nanograined SrTiO<sub>3</sub>, *Applied Physics Express* 3 (2010) 031101.
- [34] E. Jansen, O. Dorsch, E. Obermeier, W. Kulisch, Thermal conductivity measurements on diamond films based on micromechanical devices, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 644.

- [35] E. Jansen, E. Obermeier, Measurements of the Thermal Conductivity of CVD Diamond Films Using Micromechanical Devices, *Physica Status Solidi (a)* 154 (1996) 395.
- [36] C. Wagner, G. Krötz, Thermal properties of  $\beta$ -SiC epitaxial layers between 150 °C and 500 °C measured by using microstructures, *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 1338.
- [37] W. Parker, R. Jenkins, C. Butler, G. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 1679.
- [38] C. Paddock, G. Eesley, Transient thermoreflectance from thin metal films, *Journal of Applied Physics* 60 (1986) 285.
- [39] A. Smith, J. Hostetler, P. Norris, Thermal Boundary Resistance Measurements Using a Transient Thermoreflectance Technique, *Microscale Thermophysical Engineering* 4 (2000) 51.
- [40] D. Cahill, Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance, *Review of Scientific Instruments* 75 (2004) 5119.
- [41] K. Kang, Y. Koh, C. Chiritescu, X. Zheng, D. Cahill, Two-tint pump-probe measurements using a femtosecond laser oscillator and sharp-edged optical filters, *Review of Scientific Instruments* 79 (2008) 114901.
- [42] J. Bodzenta, B. Burak, A. Jagoda, B. Stańczyk: Thermal conductivity of AlN and AlN-GaN thin films deposited on Si and GaAs substrates, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1169.
- [43] J. Bodzenta, B. Burak, A. Jagoda, B. Stańczyk: Thermal conductivity of laser mirror coatings measured by photothermal method, *Journal de Physique IV* 109 (2003) 1.
- [44] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, *Physical Review Letters* 87 (2001) 215502.
- [45] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, Mesoscopic Thermal Transport and Energy Dissipation In Carbon Nanotubes, *Physica B* 323 (2002) 67.
- [46] J. Small, L. Shi, P. Kim, Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes, *Solid State Communications* 127 (2003) 181.
- [47] C. Williams, H. Wickramasinghe, Scanning Thermal Profiler, *Applied Physics Letters* 49 (1986) 1587.
- [48] L. Shi, S. Plyasunov, A. Bachtold, P. McEuen, A. Majumdar, Scanning thermal microscopy of carbon nanotubes using batch-fabricated probes, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 4295.
- [49] C. Williams, H. Wickramasinghe, High Resolution Thermal Microscopy, *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings* 1 (1986) 393.
- [50] D. Cahill, Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The  $3\omega$  method, *Review of Scientific Instruments* 61 (1990) 802.
- [51] G. Fiege, A. Altes, R. Heiderhoof, L. Balk, Quantitative thermal conductivity measurements with nanometre resolution, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999) L13.
- [52] B. Cretin, S. Gomès, N. Trannoy, P. Vairac, Scanning Thermal Microscopy, *Topics in Applied Physics* 107 (2007) 181.

- [53] A. Majumdar, Scanning Thermal Microscopy, *Annual Review of Materials Science* 29 (1999) 505.
- [54] A. Majumdar, J. P. Carrejo, J. Lai, Thermal imaging using the atomic force microscope, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 2501.
- [55] A. Majumdar, M. Chandrachood, J. Lai, O. Nakabeppu, Y. Wu, Z. Shu, Thermal imaging by atomic force microscopy using thermocouple cantilever, probes, *Review of Scientific Instruments* 66 (1995) 3584.
- [56] K. Luo, Z. Shi, J. Varesi, A. Majumdar, Sensor nanofabrication, performance and conduction mechanisms in scanning thermal microscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 15 (1997) 349 .
- [57] Y. Suzuki, Novel microcantilever for scanning thermal imaging microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996) L352.
- [58] G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson, J. Weaver, Scanning thermal microscopy using batch fabricated thermocouple probes, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 2900.
- [59] L. Shi, A. Majumdar, Recent Development in Micro and Nanoscale Thermometry, *Microscale Thermophysical Engineering* 5 (2001) 251.
- [60] R. Pylkki, P. Moyer, P. West, Scanning near-field optical microscopy and scanning thermal microscopy, *Journal of Applied Physics* 33 (1994) 3785.
- [61] [www.parkafm.com](http://www.parkafm.com)
- [62] Kelvin Probes: <http://www.nanoandmore.com/AFM-Probe-KNT-SThM-1an.html>
- [63] L. Shi, A. Majumdar, Thermal Transport Mechanisms at Nanoscale Point Contacts, *Journal of Heat Transfer* 124 (2002) 329.
- [64] S. Gomés, N. Trannoy, P. Grossel, D.C. thermal microscopy: Study of the thermal exchange between a probe and a sample, *Measurement Science and Technology* 10 (1999) 805.
- [65] M. Chirtoc, X. Filip, J. F. Henry, J. S. Antoniow, I. Chirtoc, D. Dietzel, R. Meckenstock, and J. Pelzl, Thermal probe self-calibration in ac scanning thermal microscopy, *Superlattices and Microstructures* 35(2004) 305.
- [66] S. Gomes, N. Trannoy, P. Grossel, F. Depasse, C. Bainier, and D. Charraut, D.C. scanning thermal microscopy: Characterisation and interpretation of the measurement, *International Journal of Thermal Sciences* 40 (2001) 949.
- [67] P. Grossel, O. Raphael, F. Depasse, T. Duvaut, N. Trannoy, Multifrequential AC modeling of the SThM probe behavior, *International Journal of Thermal Sciences* 46 (2007) 980.
- [68] S. Lefevre, S. Volz, 3v-scanning thermal microscope, *Review of Scientific Instruments* 76 (2005) 033701.
- [69] M. Chirtoc, J. S. Antoniow, J. F. Henry, P. Dole, and J. Pelzl,  $1\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$  scanning thermal microscopy (SThM) and combinations with thermographic, radiometric, pyroelectric and thermoelastic techniques; principles and applications, w: *Advanced Techniques and Applications on Scanning Probe Microscopy* (Ed. J.L. Bubendorff, F.H. Lei), Transworld Research Network, Trivandrum, Kerala (2008) rozdział 10
- [70] D. Maillet, S. Andre, J. C. Batsale, A. Degiovanni, C. Moyne, *Thermal Quadrupoles*, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.



- [71] M. Chirtoc, J. Gibkes, R. Wernhardt, J. Pelzl, and A. Wieck, Temperature-dependent quantitative  $3\omega$  scanning thermal microscopy: Local thermal conductivity changes in NiTi microstructures induced by martensite-austenite phase transition. *Review of Scientific Instruments* 79 (2008) 093703.
- [72] A. Altes, R. Heiderhoff, L. J. Balk, Quantitative dynamic near-field microscopy of thermal conductivity, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 952.
- [73] A. Altes, R. Tilgner, W. Walter, Numerical evaluation of miniaturized resistive probe for quantitative thermal near-field microscopy of thermal conductivity, *Microelectronics Reliability* 46 (2006) 1525.
- [74] E. Puyoo, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, E. Rouviere, S. Dilhaire, Scanning thermal microscopy of individual silicon nanowires *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 024302 .
- [75] P. Tovee, M. Pumarol, D. Zeze, K. Kjoller, O. Kolosov, Nanoscale spatial resolution probes for scanning thermal microscopy of solid state materials, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 114317 .
- [76] K. Luo, R. W. Herrick, A. Majumdar, P. Petroff, Scanning thermal microscopy of a vertical-cavity surface-emitting laser, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 1604.
- [77] A. Hammiche, H. Pollock, M. Song, D. Hourston, Sub-surface imaging by scanning thermal microscopy, *Measurement Science and Technology* 7 (1996) 142.
- [78] A. Hammiche, D. Hourston, H. Pollock, M. Reading, M. Song, Scanning thermal microscopy, Subsurface imaging, thermal mapping of polymer blends, and localized calorimetry, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14 (1996) 1486.
- [79] L. Zhou, G. Xu, H. Ng, S. Li, Scanning thermal microscope tip induced chemical reaction on solid organometallic compound thin films, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 15 (1997) 1871.
- [80] F. Guo, N. Trannoy, J. Lu, Analysis of thermal properties by scanning thermal microscopy in nanocrystallized iron surface induced by ultrasonic shot peening, *Materials Science and Engineering: A* 369 (2004) 36.
- [81] G. Fiege, W. Schade, M. Palaniappan, V. Ng, J. Phang, L. Balk, Front- and backside investigations of thermal and electronic properties of semiconducting devices, *Microelectronics Reliability* 39 (1999) 937.
- [82] S. Gomes, D. Ziane, Investigation of the electrical degradation of a metaloxide-silicon capacitor by scanning thermal microscopy, *Solid State Electronics* 47 (2003) 919.
- [83] M. Fakhri, A. Geinzer, R. Heiderhoff, L. Balk, Nanoscale thermally induced stress analysis by complementary Scanning Thermal Microscopy techniques, *Microelectronic Reliability* 50 (2010) 1459.
- [84] L. Patino-Lopez, S. Grauby, S. Dilhaire, M. A. Salhi, W. Clayes, S. Lefevre, S. Volz, Characterization of the thermal behaviour of PN thermoelectric couples by scanning thermal microscope, *Microelectronics* I35 (2004) 797.
- [85] F. Ruiz, W. Sun, F. Pollak, C. Venkatraman, Determination of the thermal conductivity of diamond-like nanocomposite films using a scanning thermal microscope, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 1802.

- [86] D. Florescu, V. Asnin, F. Pollak, A. Jones, J. Ramer, M. Schurman, I. Ferguson, Thermal conductivity of fully and partially coalesced lateral epitaxial overgrown GaN/sapphire (0001) by scanning thermal microscopy, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1464.
- [87] Gorbunov, V. V. Gorbunov, N. Fuchigami, J. Hazel, V. Tsukruk, Probing surface microthermal properties by scanning thermal microscopy, *Langmuir* 15 (1999) 8340.
- [88] S. Lefevre, S. Volz, J. B. Saulnier, C. Fuentes, N. Trannoy: Thermal conductivity calibration for hot wire based DC scanning thermal microscope, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 2418.
- [89] S. Callard, G. Tallarida, A. Borghesi, L. Zanotti, Thermal conductivity of SiO<sub>2</sub> films by scanning thermal microscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 245 (1999) 203.
- [90] F. Guo, K. Zhu, N. Trannoy, J. Lu: Examination of thermal properties by scanning thermal microscopy in ultrafine-grained pure titanium surface layer induced by ultrasonic shot peening, *Thermochimica Acta* 419 (2004) 239.
- [91] S. Gomès, P. Newby, B. Canut, K. Termentzidis, O. Marty, L. Fréchette, P. Chantrenne, V. Aimez, J-M. Bluet, V. Lysenko, Characterization of the thermal conductivity of insulating thin films by scanning thermal microscopy. *Microelectronics Journal* 44 (2013) 1029.
- [92] Y. Zhang, E. Castillo, R. Mehta, G. Ramanath, T. Borca-Tasciuc, A noncontact thermal microprobe for local thermal conductivity measurement, *Review of Scientific Instruments* 82 (2011) 024902.
- [93] S. Lefevre, J. B. Saulnier, C. Fuentes, S. Volz, Probe calibration of the scanning thermal microscope in the AC mode, *Superlattices and Microstructures* 35 (2004) 283.
- [94] F. Depasse, P. Grossel, S. Gomes, Theory of DC and AC heat diffusion for submicro- and nanoscopies, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003) 204.
- [95] S. Gomes, F. Depasse, N. Trannoy, P. Grossel, A.C. scanning thermal microscopy: Tip-sample interaction and buried defect modelling, *International Journal of Thermal Sciences* 39 (2000) 526.
- [96] F. Depasse, P. Grossel, N. Trannoy, Probe temperature and output voltage calculation for the SThM in AC mode, *Superlattices and Microstructures* 35 (2004) 269.
- [97] M. Muñoz Rojo, S. Grauby, J-M. Rampnoux, O. Caballero-Calero, M. Martin-Gonzalez, S. Dilhaire, Fabrication of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowire arrays and thermal conductivity measurement by 3 $\omega$ -scanning thermal microscopy, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 054308.
- [98] S. Grauby, E. Puyoo, J-M Rampnoux, E. Rouviere, S. Dilhaire, Si and SiGe Nanowires: Fabrication Process and Thermal Conductivity Measurement by 3 $\omega$  scanning thermal microscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 9025.
- [99] K. Park, H. Nair, A. Crook, S. Bank, E. Yu, Quantitative scanning thermal microscopy of ErAs/GaAs superlattice structures grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 061912.
- [100] M. Pumarol, M. Rosamond, P. Tovee, M. Petty, D. Zeze, V. Falko, O. Kolosov, Direct Nanoscale Imaging of Ballistic and Diffusive Thermal Transport in Graphene Nanostructures, *Nano Letters* 12 (2012) 2906.

- [101] specyfikacja techniczna sond NThP <http://www.windsorscientific.co.uk/KNT-SThM-1an-datasheet.pdf>
- [102] J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Bałata, M. Lorenc, J. Juszczuk, Analysis of possibilities of application of nanofabricated thermal probes to quantitative thermal measurements, *International Journal of Thermophysics* 31 (2010) 150 .
- [103] J. Juszczuk, M. Wojtol, J. Bodzenta, DC Experiments in Quantitative Scanning Thermal Microscopy, *International Journal of Thermophysics* 34 (2013) 620 .
- [104] H. Fischer, Quantitative determination of heat conductivities by scanning thermal microscopy, *Thermochimica Acta* 425 (2005) 69.
- [105] S. Gomes, L. David, V. Lysenko, A. Descamps, T. Nychyporuk, M. Raynaud, Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 6677.
- [106] [106] L. David, S. Gomes, M. Raynaud, Modelling for the thermal characterization of solid materials by dc scanning thermal microscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 4337
- [107] J. Bodzenta, M. Chirtoc, J. Juszczuk, Reduced thermal quadrupole heat transport modeling in harmonic and transient regime scanning thermal microscopy using nanofabricated thermal probes, *Journal of Applied Physics* 116 (2014) 054501.
- [108] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford 1989, str. 217.
- [109] C. Dames, G. Chen,  $1\omega$ ,  $2\omega$ , and  $3\omega$  methods for measurements of thermal properties, *Review of Scientific Instruments* 84 (2005) 124902.
- [110] J. Bodzenta, J. Juszczuk, M. Chirtoc, Quantitative thermal microscopy based on determination of thermal probe dynamic resistance, *Review of Scientific Instruments*, 84 (2013) 093702.
- [111] J. Juszczuk, M. Krzywiecki, J. Bodzenta, Application of scanning thermal microscopy for investigation of thermal boundaries in multilayered photonic structures, *Ultramicroscopy*, 135 (2013) 95.
- [112] A. Kaźmierczak-Bałata, J. Bodzenta, M. Krzywiecki, J. Juszczuk, J. Szmidt, P. Firek, Application of scanning microscopy to study correlation between thermal properties and morphology of BaTiO<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films* 545 (2013) 217
- [113] M. Motoyoshi, Through-Silicon Via (TSV), *Proceedings of the IEEE* 97 (2009) 43 .
- [114] M. Koyanagi, T. Fukushima, T. Tanaka, High-Density Through Silicon Vias for 3-D LSIs, *Proceedings of the IEEE*, 97 (2009) 49.
- [115] R. Kruszka, M. Ekielski, K. Gołaszewska, K. Korwin Mikk1, Z. Sidor, M. Wzorek, D. Pierścińska, R. Sarzała, T. Czyszanowski, A. Piotrowska, GaAs/AlGaAs photonic crystals for vcsel-type semiconductor lasers, *Opto-Electronics Review* 19 (2011) 51.
- [116] A. L. Edwards, *Compilation of Thermal Property Data for Computer Heat-Conduction Calculations*, California University, Livermore, Lawrence Radiation Laboratories (1969).
- [117] S. Volz, X. Feng, C. Fuentes, P. Guerin, M. Jaonen, Thermal Conductivity Measurements of Thin Amorphous Silicon Films by Scanning Thermal Microscopy, *International Journal of Thermophysics* 23 (2001) 1645.

- [118] R. Meinders, Measurement of the thermal conductivity of thin layers using a scanning thermal microscope, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 2530.
- [119] M. Xu, L. Wang, Dual-phase-lagging heat conduction based on Boltzmann transport equation, *Int. Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 5616.
- [120] C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom, Thermal conductivity of bulk and thin-film silicon: A Landauer approach, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 093708.
- [121] N. Donmez, Samuel Graham, A multiscale thermal modeling approach for ballistic and diffusive heat transport in two dimensional domains, *International Journal of Thermal Sciences* 76 (2014) 235.
- [122] F. Alvarez, D. Jou, Size and frequency dependence of effective thermal conductivity in nanosystems, *Journal of Applied Physics* 103 (2008) 094321.
- [123] Mingtian Xu, Haiyan Hu, A ballistic-diffusive heat conduction model extracted from Boltzmann transport equation, *Proceedings of the Royal Society A* 467 (2011) 1851.
- [124] F.X. Alvarez, D. Joub, Memory and nonlocal effects in heat transport: From diffusive to ballistic regimes, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 083109.
- [125] R. Kato, I. Hatta, Thermal Conductivity Measurement of Thermally-Oxidized SiO<sub>2</sub> Films on a Silicon Wafer Using a Thermo-Reflectance Technique, *International Journal of Thermophysics* 26 (2005) 179.
- [126] M. Burzo, P. Komarov, P. Raad, Thermal Transport Properties of Gold-Covered Thin-Film Silicon Dioxide, *IEEE Transactions On Components And Packaging Technologies* 26 (2003) 80.
- [127] T. Yamane, N. Nagai, S. Katayama, M. Todoki, Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 3w method, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 9772.
- [128] J. H. Kim, A. Feldman, D. Novotny, Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 3959 .
- [129] O. W. Käding, H. Skurk, K. E. Goodson, Thermal conduction in metallized silicondioxide layers on silicon, *Applied Physics Letters* 65 (1994) 1629.
- [130] S.T. Davitadze, S.N. Kravchun, A. Strukov, B.M. Goltzman, V.V. Lemanov, S.G. Shulman, Specific heat and thermal conductivity of BaTiO<sub>3</sub> polycrystalline thin films, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 1631.
- [131] Y. He, Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics, *Thermochimica Acta* 419 (2004) 135.